

PUBLICATION DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES
— PHYSIQUE —

THESE

PRESENTEE A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

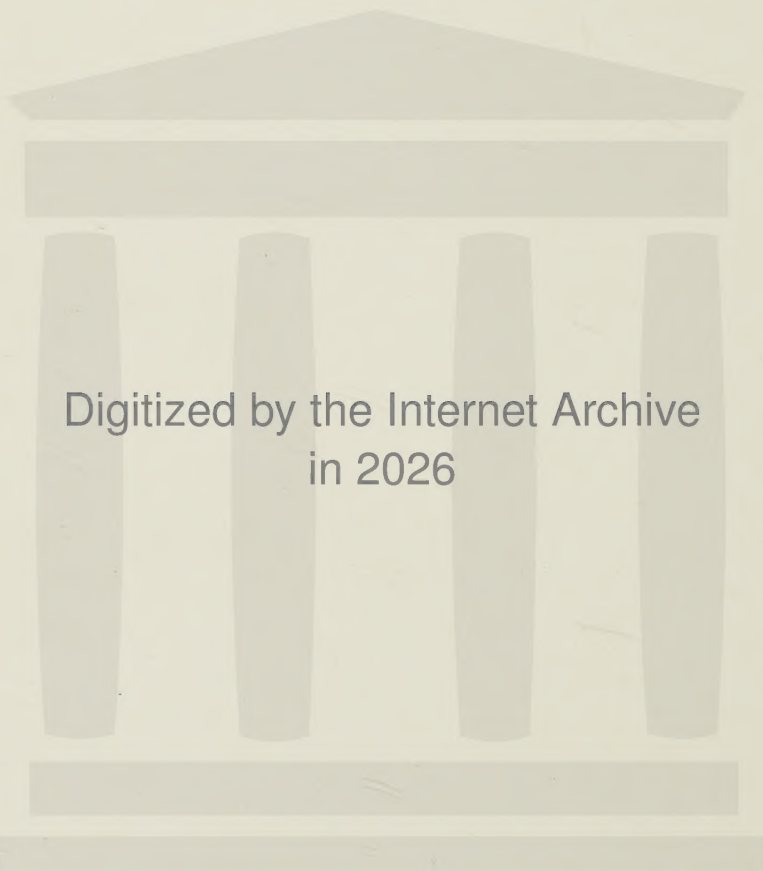
PAR PIERRE BOULE

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT
DES SOLUTIONS NON AQUEUSES EN RELATION
AVEC LEURS PROPRIETES ELECTRIQUES

SOUTENUE LE 14 DECEMBRE 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. BARRIOL	Président
C. BROT	Invité
J. BASTICK	} Examineurs
J. NEEL	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0014

THESE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR PIERRE BOULE

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT
DES SOLUTIONS NON AQUEUSES EN RELATION
AVEC LEURS PROPRIETES ELECTRIQUES**

SOUTENUE LE 14 DECEMBRE 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. BARRIOL	Président
C. BROT	Invité
J. BASTICK	} Examineurs
J. NEEL	



ANNEE SCOLAIRE 1969/70

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT – ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD – LAFFITE – LERAY – JOLY – LAPORTE – EICHBORN – CAPELLE – GODEMENT – DUBREIL – L. SCHWARTZ – DIEUDONNE – LONGCHAMBON – LETORT – DODE – GAUTHIER – GOUDET – OLMER – CORNUBERT – CAPELLE – GUERIN – WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART – PIERRET – M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	HADNI	<i>Physique</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	* BASTICK	<i>Chimie</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
BOLFAS	<i>Minéralogie</i>	* CHAMPIER	<i>Physique</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	* GAY	<i>Chimie Biologique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	* CONDE	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	* WERNER	<i>Botanique</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégr.</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	* GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	* DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
SUHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	* ROCCI	<i>Géologie</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	* M ^{me} LUMER	<i>Maths</i>
SCHWARTZ B	<i>Exploitation Minière</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	M ^{le} HUET	<i>Analyse Supérieure</i>
* MANGENOT	<i>Botanique</i>	BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée</i>
GAYET	<i>Physiologie</i>		

N *Chimie Biologique*N *Mécanique Appliquée*N *Analyse Supérieure*N *Méthodes Mathématiques de la Physique*N *Mécanique Rationnelle*(*) *Professeur titulaire à titre personnel*

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>	JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
MM. GUDEFIN	<i>Physique</i>	CACHAN	<i>Entomologie Appl. (ENSA)</i>
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>	JACQUIN	<i>Pédologie & Chimie agricoles</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>	MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
MARI	<i>Chimie (ISIN)</i>	MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
DEVIOT	<i>Physique du Solide</i>	PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>	PROTAS	<i>Minéralogie</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>	RIVAIL	<i>Chimie Appliquée CUCES</i>
JURAIN	<i>Géologie C.B.G.</i>	DEPAIX	<i>Probabilités et Statistiques</i>
BALESDENT	<i>Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)</i>		

MAITRES DE CONFERENCES

MM. VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>	HILY	<i>Mathématiques P.C.</i>
METCHE	<i>Biochimie appliquée (Brasserie)</i>	CASTRO	<i>Chimie organique</i>
BAUMANN	<i>Physique 1er Cycle</i>	DEXHEIMER	<i>Botanique</i>
DURAND	<i>Physique</i>	NOVERRAZ	<i>Mathématiques</i>
GRANGE	<i>Physique (ISIN)</i>	TOURET	<i>Géologie</i>
BAVEREZ	<i>Chimie (ENSIC)</i>	N	<i>Maths appliquées</i>
CHAMBON	<i>Exploit. Minière (Mines)</i>	N	<i>Mathématiques</i>
HUSSON	<i>Physique (ENSEM)</i>	N	<i>Mathématiques</i>
WEISSLINGER	<i>Physique</i>	N	<i>Physiologie animale</i>
GERL	<i>Physique (ENSEM)</i>	N	<i>Chimie (ENSIC)</i>
ROQUES	<i>Chimie Minérale</i>	N	<i>Laiterie (Ecole Lait.)</i>
FERRIER	<i>Mathématiques</i>	N	<i>Chimie organique</i>
GILORMINI	<i>Mécanique fluid. ISIN</i>	N	<i>Maths appliquées</i>

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO – COEURE – DAVRAINVILLE – GIRARDEAU – OVAERT – RUYER – WEBER – PUJOL – SCHREIBER.

A mes parents

A ma femme

A monsieur le Professeur J.Barriol

Hommage respectueux

A V A N T - P R O P O S

=====

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy, dans le cadre de l'Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n°22, et sous la direction de monsieur le Professeur J.Barriol.

Je ne saurais trop lui témoigner mon attachement et ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches, pour son enseignement inestimable, ses encouragements et sa grande bienveillance.

Je suis également fort reconnaissant à monsieur le Professeur B.Lemanceau de s'être penché sur mon travail et de m'avoir fait profiter de ses judicieuses remarques:

A mon arrivée au laboratoire monsieur G.Roussy m'a initié aux mesures diélectriques en hyperfréquences. Par la suite monsieur J-C.André a très aimablement accepté de faire des mesures spectrométriques sur les produits étudiés ici. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie particulièrement monsieur le Professeur D.Balesdent et monsieur J.Houriez pour leur participation aux calculs thermodynamiques, mademoiselle C.Ginet et monsieur J.Goulon pour leur sympathique collaboration aux mesures diélectriques et madame J.Joséfwicz pour son aide lors des études de polymérisation.

Je n'oublie pas non plus tous mes camarades du laboratoire qui ont toujours fait preuve de bonne volonté et de sympathie pour m'aider à réaliser les expériences ou à en discuter les résultats.

Monsieur et madame J-P.Rouquié ainsi que monsieur Sarteaux m'ont apporté une aide fort utile pour les problèmes d'électronique, et messieurs Leclerc et Deffaux m'ont fait profiter de leur habileté pour les questions mécaniques.

Enfin monsieur Mercier et son équipe de l'Atelier de Documentation Universitaire ont assuré l'impression de ce travail.

Ma reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a accordée.

=====

T A B L E D E S M A T I E R E S

=====

<u>INTRODUCTION</u>		1
<u>1^{ere} PARTIE</u>	: Etude diélectrique en hyperfréquences	3
1 ^{ere} méthode :		
Principe		6
Applications et discussion		10
2 ^{eme} méthode :		
Principe		15
Applications et discussion		16
<u>2^{eme} PARTIE</u>	: Changement de volume lors du mélange de deux liquides	23
I :	Cas de 2 liquides non associés donnant un com- pexe par liaison hydrogène	25
II:	Cas de 2 liquides non associés dont l'un peut être polaire, mais ne donnant pas de complexe . .	31
	Généralités	32
	Principe et calcul	37
	Applications et discussion	
	a: Mélanges de liquides non polaires. . .	37
	b: Liquide polaire dans un solvant apolaire . .	40
<u>3^{eme} PARTIE</u>	: Etude des halogénures de triéthyl- et tétra- éthyl-ammonium en solution dans le chloroforme	43
I :	Mesures de moments dipolaires	45
II :	Mesures diélectriques en hyperfréquences. . . .	46

III : Mesures de conductivités	47
IV : Mesures de masses molaires	49
V : Solubilités	55
VI : Isothermes de tension de vapeur	61
VII : Etude spectrométrique	65
VIII : Hypothèses de structure	67

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	69
--------------------------------------	----

ANNEXES :

1 : Choix de la valeur de ϵ_{∞}	73
2 : Comparaison des formules de J.Barriol et de J-L.Rivail	75
3 : Additivité des polarisations complexes en hyperfré-	
quences	77
4 : Mesures des permittivités en hyperfréquences par	
méthode de cavité résonnante	80
5 : Calcul de l'énergie de dispersion	83
6 : Calcul des volumes d'excès (Liquide polaire dissous	
dans un solvant apolaire).	86
7 : Préparation des halogénures de triéthyl- et de tétra-	
éthylammonium	88
8 : Spectres d'absorption en I.R.	89

<u>REFERENCES</u>	92
-----------------------------	----

I N T R O D U C T I O N

=====

L'étude physico-chimique des solutions organiques est un très vaste domaine faisant appel à des théories et à des techniques fort variées, et dont il n'est pas toujours aisé de concilier les résultats.

Notre laboratoire étant équipé d'un matériel pour les mesures diélectriques, notre intention était de généraliser aux hyperfréquences la méthode, devenue classique, d'étude diélectrique statique des solutions. Ceci nous conduisit tout naturellement à la formation de complexes en solution organique.

De plus les associations moléculaires se font généralement avec changement de volume. Ce phénomène semble intéressant pour l'étude des interactions en solution et il est directement lié aux grandeurs intervenant dans l'étude diélectrique. Le problème est pourtant loin d'être simple car l'existence d'un volume d'excès n'implique pas la formation de complexes définis. Dans ce cas nous avons cherché à les relier à une variation d'énergie de la solution.

Au cours de cette étude une autre question s'est imposée à nous: Dans l'exemple choisi pour illustrer les mesures diélectriques il apparut une réaction secondaire inattendue conduisant à la formation d'un corps très polaire. Pour tenir compte de ce phénomène parasite nous avons synthétisé le sous-produit formé qui s'est avéré présenter en solution dans le chloroforme des propriétés assez remarquables. C'est ainsi que nous avons été amené à le comparer aux autres halogénures de la même famille, et, comme cette série de produits donnait des solutions conductrices, à envisager d'autres moyens d'investigation physico-chimiques. Malgré la diversité des méthodes mises en oeuvre nous n'avons pu faire que des hypothèses sur la structure moléculaire de ces solutions particulièrement complexes.

Dans une première partie nous présentons deux méthodes voisines pour l'étude, par mesures diélectriques en hyperfréquences, des solutions donnant lieu à la formation d'un

complexe. Nous donnons en particulier comme exemple le cas chloroforme-triéthylamine.

Ensuite nous abordons la question des changements de volume lors du mélange de deux liquides organiques avec ou sans formation de complexe. Dans le cas d'un liquide polaire avec un solvant non polaire nous présentons un calcul théorique permettant de relier le volume d'excès à la compressibilité en utilisant la variation d'énergie de cohésion introduite par la dilution.

La troisième partie de ce travail traite des solutions d'halogénures de triéthyl- et de tétraéthylammonium dans le chloroforme. Après avoir donné les résultats des mesures diélectriques, de conductivité et de masses molaires, nous montrons que l'étude de la solubilité et des isothermes de tension de vapeur permet de mettre en évidence la formation de complexes définis. L'état de solvation a été étudié par spectrométrie infra-rouge et nous essayons d'interpréter l'ensemble des propriétés de ces solutions en faisant des hypothèses de structure.

Enfin quelques problèmes particuliers sont exposés en annexe.

=====

I^{ere} P A R T I E
=====

ETUDE DIELECTRIQUE EN HYPERFREQUENCES
=====

De nombreux travaux, notamment au laboratoire (1 à 5), ont permis de montrer l'utilité des mesures diélectriques statiques pour l'étude de la formation de complexes en solution organique. Cette méthode nous a permis, en particulier, de vérifier la formation d'un complexe d'addition entre l'iode et la triéthylamine et de mesurer son moment dipolaire (6).

Certains essais ont déjà été faits dans d'autres laboratoires pour étudier les complexes en solution par mesures diélectriques en hyperfréquences. Marchenko (7) étudie la stoechiométrie des complexes en mesurant les pertes diélectriques. La méthode proposée par Damblin (8 et 9) n'utilise que l'absorption diélectrique et permet de calculer le moment dipolaire d'un complexe connaissant sa constante de formation.

Nous avons essayé de mettre au point une méthode plus complète permettant d'obtenir simultanément la constante de formation, le moment dipolaire et le temps de relaxation du complexe. Les calculs présentés ici supposent valable le modèle d'Onsager car les mesures sont faites à une seule fréquence sur des solutions de diverses concentrations.

PREMIERE METHODE

Principe:

Nous partons de la formule d'Onsager généralisée par J.Barriol aux diélectriques présentant des pertes (10).

$$\frac{(\epsilon^* - n^2)(2\epsilon^* + 1)(2\epsilon_0 + n^2)}{\epsilon^*(n^2 + 2)^2(2\epsilon_0 + 1)} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

ϵ_0 : Permittivité statique
 ϵ^* : Permittivité complexe à la fréquence $\omega/2\pi$
 μ : Moment dipolaire
 τ : Temps de relaxation
 N : Nombre de moles par unité de volume
 $\mathcal{N}$: Nombre d'Avogadro

La relation proposée par J-L.Rivail (11)

$$\frac{\epsilon_0(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)} = \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

adjointe à celle d'Onsager:

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}$$

conduit à des résultats approchants (annexe 2)

En réalité n^2 n'est qu'une approximation pour ϵ_∞ (permittivité extrapolée à fréquence infinie). Nous prenons la relation sous la forme :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + 1)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*(\epsilon_\infty + 2)^2(2\epsilon_0 + 1)} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

et nous discutons en annexe 1 la valeur à prendre pour ϵ_∞ .

En séparant partie réelle et partie imaginaire on obtient:

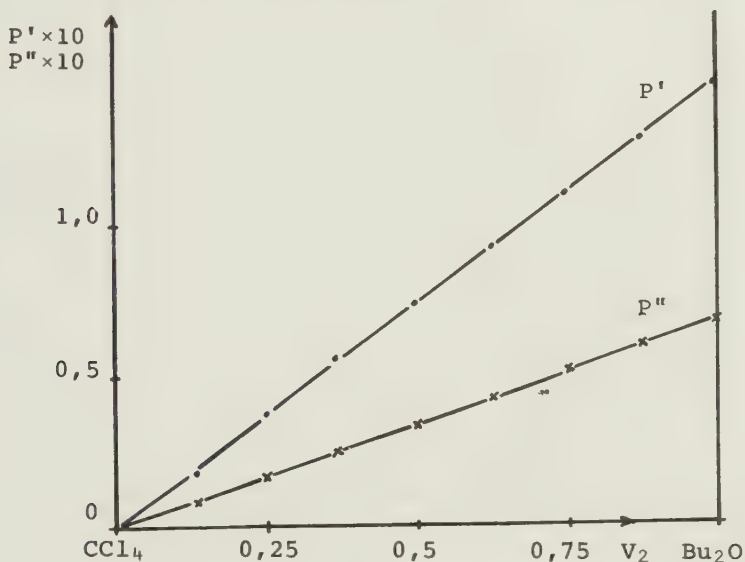
$$P' = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 2)^2} \left[2(\epsilon' - \epsilon_\infty) + 1 - \frac{\epsilon' \epsilon_\infty}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right] = \frac{N}{D} \cdot \frac{\mu^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$P'' = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 2)^2} \cdot \epsilon'' \left(2 + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right) = \frac{N}{D} \cdot \frac{\mu^2 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

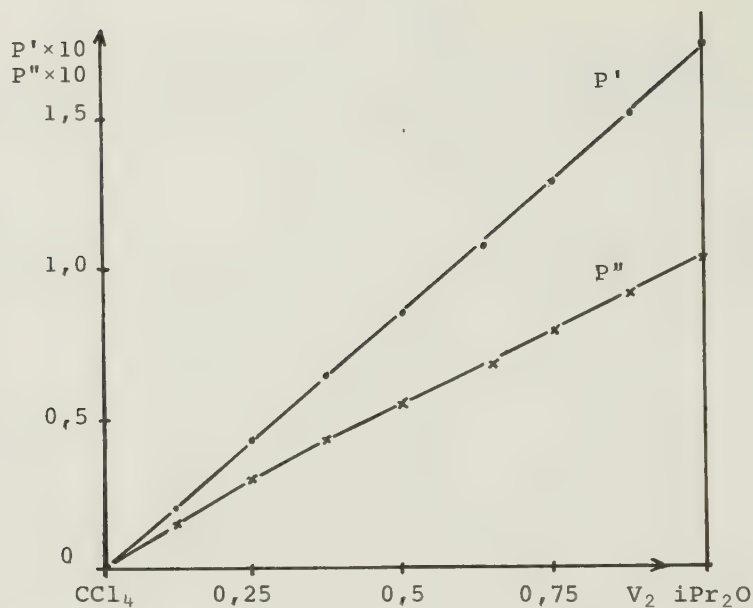
en posant :

$$D = \frac{9kT}{4\pi N\mathcal{N}}$$

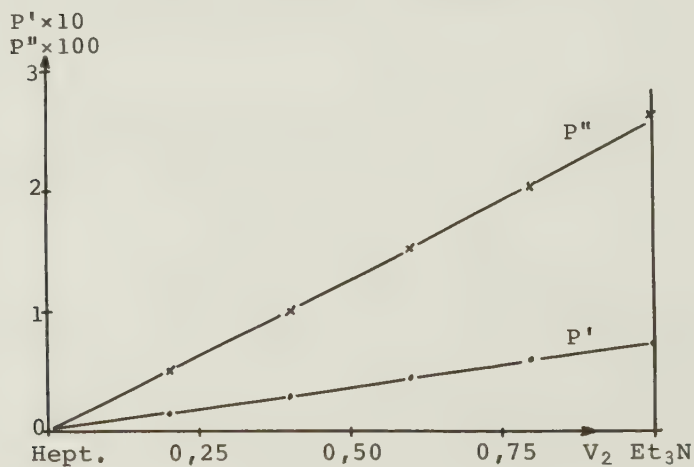
Pour un corps polaire non autoassocié dissous dans un solvant apolaire les quantités P' et P'' sont ainsi proportionnelles à la concentration. Nous l'avons vérifié sur quelques exemples :



Ether dibutylique dans le tétrachlorure de carbone
20°C 9,29GHz

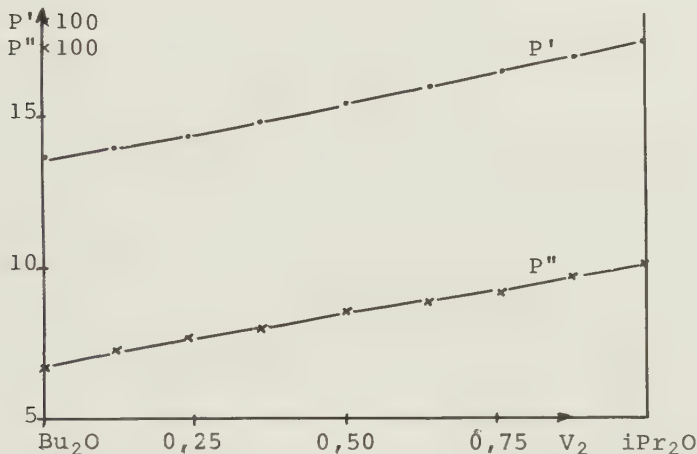


Ether di-isopropylique dans le tétrachlorure de carbone
 $20^\circ C$ 9,29GHz



Triéthylamine dans l'heptane $20^\circ C$ 9,68GHz

Dans le cas d'une solution idéale de deux corps polaires sans interaction les quantités P' et P'' restent linéaires par rapport aux fractions volumiques (12). Le calcul est donné en annexe 3. Voici un exemple expérimental:



Mélange binaire des éthers butylique et isopropylique
20°C 9,29GHz

Ceci n'est plus vrai si les corps interagissent. Nous considérons ici uniquement le cas où il y a formation d'un ou deux complexes définis. Prenons le cas le plus simple:



$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

Pour simplifier les notations précédentes nous posons:

$$F = \frac{\mu^2}{1+\omega^2\tau^2}$$

$$G = \frac{\mu^2\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

Donc: $DP' = NF$ et $DP'' = NG$

Dans le cas étudié:

$$DP' = N_A^0 F_A + N_B^0 F_B + N_{AB}^0 F_{AB}$$

$$DP'' = N_A^0 G_A + N_B^0 G_B + N_{AB}^0 G_{AB}$$

$$DP' = N_A^0 F_A + N_B^0 F_B + N_{AB}^0 (F_{AB} - F_A - F_B)$$

$$DP'' = N_A^0 G_A + N_B^0 G_B + N_{AB}^0 (G_{AB} - G_A - G_B)$$

N_A^0 et N_B^0 représentent les concentrations initiales.

Par commodité nous ramenons dans tous les cas les quantités P' et P'' à une mole de mélange A-B .

On trace expérimentalement les quantités P' et P'' en fonction de $N_2 = N_B^0 / (N_A^0 + N_B^0)$. S'il n'y avait pas de complexe on obtiendrait deux droites. En réalité il existe des écarts à la linéarité: $\Delta P'$ et $\Delta P''$

$$\Delta P' = N_{AB} (F_{AB} - F_A - F_B)$$

$$\Delta P'' = N_{AB} (G_{AB} - G_A - G_B)$$

Une méthode de moindres carrés appliquée à $\Delta P'$ ou $\Delta P''$ permet d'obtenir F_{AB} et K ou G_{AB} et K . Si la fréquence de mesure est convenablement choisie la quantité $\Delta P''$ est très supérieure à $\Delta P'$; Il y a donc, dans ce cas, intérêt à calculer G_{AB} et K à partir de $\Delta P''$. $\Delta P'$ conduit ensuite à F_{AB} . Connaissant F_{AB} et G_{AB} on obtient facilement τ_{AB} et μ_{AB} .

C'est une généralisation de la méthode utilisée en polarisation statique par A. Weisbecker et col. (3 et 4)

Applications:

- Méthode expérimentale:

Les mesures de permittivité statique ont été faites au laboratoire sur un dipolmètre WTW type DM₀₁ en utilisant des cellules DFL₁ ou DFL₂. Certaines valeurs nous ont été communiquées (13)

Les mesures en hyperfréquences, dans la bande X, ont été réalisées par une méthode de cavité résonnante mise au point par G. Roussy (14 et 15) (Voir détails en annexe 4). Le dispositif utilisé est doué d'une grande sensibilité pour les corps présentant peu de pertes, mais ne permet pas de faire des mesures précises pour $\epsilon''/\epsilon' > 0,1$.

- Triéthylamine-Chloroforme dilué dans l'heptane

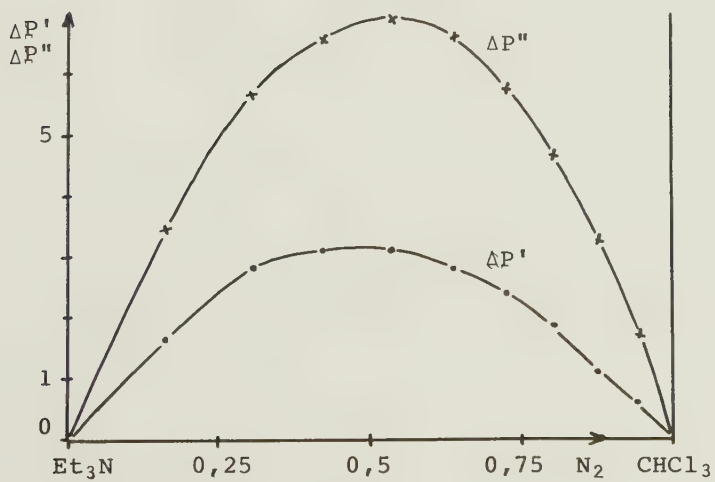
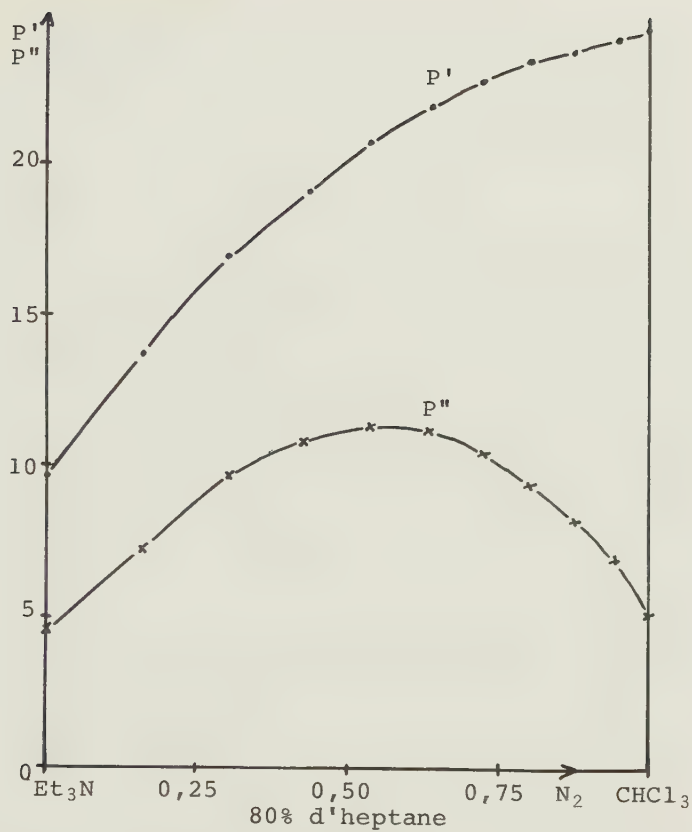
Mesures faites à 20° et 9,67GHz.

- - avec 80% d'heptane (en volume)

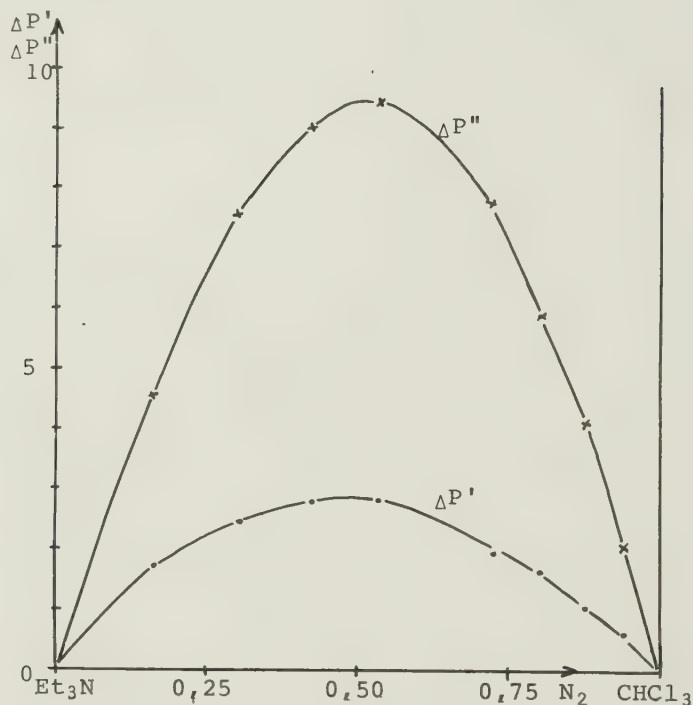
Les deux solutions extrêmes permettent d'obtenir:

	F	G	$\tau \times 10^{+12}$	μ (D)
CHCl ₃	1,182	0,245	3,4	1,10
Et ₃ N	0,467	0,173	6,1	0,73

Les courbes ci-après donnent les résultats expérimentaux relatifs à P' , P'' et leur écart à la linéarité, en fonction de la fraction molaire de chloroforme.



-- avec 60% d'heptane (en volume)



	F	G	$\tau \times 10^{+12}$	μ (D)
CHCl ₃	1,206	0,291	3,9	1,13
Et ₃ N	0,487	0,176	5,9	0,74

-- avec 40% d'heptane

	F	G	$\tau \times 10^{+12}$	μ (D)
CHCl ₃	1,230	0,338	4,5	1,15
Et ₃ N	0,499	0,179	5,9	0,75

-- Résultats relatifs au complexe CHCl₃-Et₃N:

La méthode des moindres carrés appliquée aux écarts à la linéarité de P" conduit aux résultats suivants:

% d'hept.	K (frac.mol) ⁻¹	$\tau_{AB} \times 10^{12}$	$\mu_{AB} (D)$
80	3,1	18,5	2,56
60	2,15	23	2,80
40	2,1	23	2,68

Discussion:

Le fait de déterminer les deux paramètres K et G_{AB} à partir d'une courbe d'écart est une source d'imprécision, d'autant plus que K varie légèrement avec la permittivité du milieu (4). K et G_{AB} ont une influence presque opposée sur l'écart à la linéarité et plusieurs couples de valeurs répondent approximativement au problème. Connaissant l'une des valeurs on peut calculer l'autre de façon précise, mais la détermination simultanée des deux peut être faussée par une imprécision de mesure: Une erreur de 1% sur l'une des valeurs de P'' peut déplacer la valeur de la constante d'association de 25% ce qui conduit à une erreur de l'ordre de 12% sur le moment dipolaire. Les variations observées précédemment en fonction de la dilution ne sont pas significatives (bien qu'elles vérifient le fait que K augmente avec la dilution).

$$K = 2,5 \pm 0,6$$

$$\tau_{AB} = 20 \pm 3$$

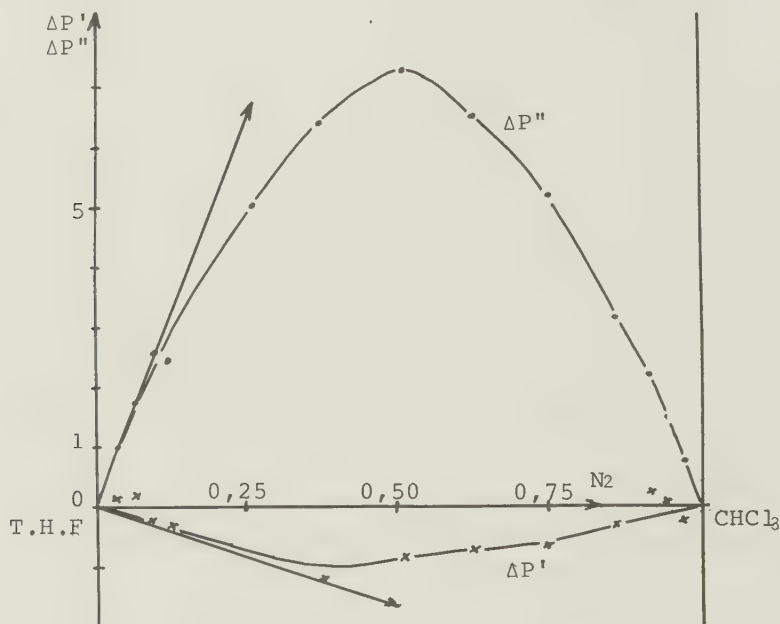
$$\mu_{AB} = 2,65 \pm 0,2$$

Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus en basse fréquence par A.Weisbecker et Melle C.Ginet :

% d'hept.	K	μ_{AB}
80	3	2,7
60	2	2,8

Par ailleurs dans l'exemple donné la formation de complexe est perturbée par une réaction parasite donnant du chlorhydrate de triéthylamine (Et_3NHCl) qui est d'autant plus importante que la concentration en chloroforme est plus grande. Le sel formé apporte une contribution négative sur P' et positive sur P'' : On remarque une légère dissymétrie des courbes quand la dilution n'est pas suffisante. Mais ce phénomène affecte moins les résultats que dans le cas de la polarisation statique car Et_3NHCl a un moment dipolaire très fort, alors qu'il a une faible influence en hyperfréquences. Cela vient du fait que la fréquence de mesure est beaucoup plus élevée que la fréquence critique du sel.

- Tétrahydrofuranne-Chloroforme dilué dans 90% de cyclohexane
 Mesures faites à 24° et 9,37GHz.



Ici il y a possibilité de formation des deux complexes $\text{THF} \cdot \text{CHCl}_3$ et $\text{THF} \cdot 2\text{CHCl}_3$, les constantes d'association étant très élevées. Pour l'étude du premier complexe nous avons considéré la tangente à l'origine (côté THF) et admis que pour les faibles concentrations en chloroforme celui-ci est totalement complexé sous la forme $\text{THF} \cdot \text{CHCl}_3$. On obtient ainsi:

$$\mu_{\text{AB}} = 2,18 \text{ D} \quad \text{et} \quad \tau_{\text{AB}} = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Ces résultats sont en assez bon accord avec la structure des complexes déterminée par mesures de polarisation statique, sans tenir compte de l'anisotropie (3 et 4).

SECONDE METHODE

Principe:

Nous reprenons les expressions:

$$P' = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{(2\varepsilon_0 + 1)(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \left[2(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) + 1 - \frac{\varepsilon' \varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right] = \frac{N}{D} \frac{\mu^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$P'' = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{(2\varepsilon_0 + 1)(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \varepsilon'' \left(2 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) = \frac{N}{D} \frac{\mu^2 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Dans le cas d'un mélange de deux corps polaires sans interaction nous avons vu qu'il y a superposition des phénomènes de relaxation. Nous considérons donc que les valeurs τ_1 et τ_2 pour les deux constituants sont indépendantes de la composition du mélange.

$$\begin{aligned} 2(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) + 1 - \frac{\varepsilon' \varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} &= \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{B}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (I) \\ \varepsilon'' \left(2 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) &= \frac{A \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{B \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \end{aligned}$$

Pour $\omega=0$ (I) devient:

$$2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) + 1 - \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0} = A + B$$

qui par combinaison avec (I) donne:

$$2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) + \varepsilon_\infty \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) = \frac{A \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{B \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}$$

Nous introduisons les 3 fonctions de ε' , ε'' , ε_0 , ε_∞ :

$$X = 2(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) + 1 - \frac{\varepsilon' \varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{B}{1 + \omega^2 \tau_2^2}$$

$$Y = \frac{1}{\omega^2} \left[2(\epsilon_0 - \epsilon') + \epsilon_\infty \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right] = \frac{A\tau_1^2}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{B\tau_2^2}{1 + \omega^2\tau_2^2}$$

$$Z = \frac{\epsilon''}{\omega} \left(2 + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right) = \frac{A\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{B\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2}$$

X, Y et Z ne dépendant que de 2 paramètres sont liés par une relation linéaire. On obtient facilement:

$$\tau_1\tau_2 X + Y = (\tau_1 + \tau_2) Z$$

Nous posons: $\xi = X/Z$ et $\eta = Y/Z$

$$\tau_1\tau_2\xi + \eta = \tau_1 + \tau_2$$

ξ et η sont des grandeurs expérimentales. Dans le cas d'un mélange binaire de liquides polaires sans interaction la représentation η en fonction de ξ est une droite quelles que soient les concentrations et les fréquences de mesure.

L'abscisse et l'ordonnée à l'origine conduisent à τ_1 et τ_2 .

Applications:

- Corps pur à plusieurs fréquences:

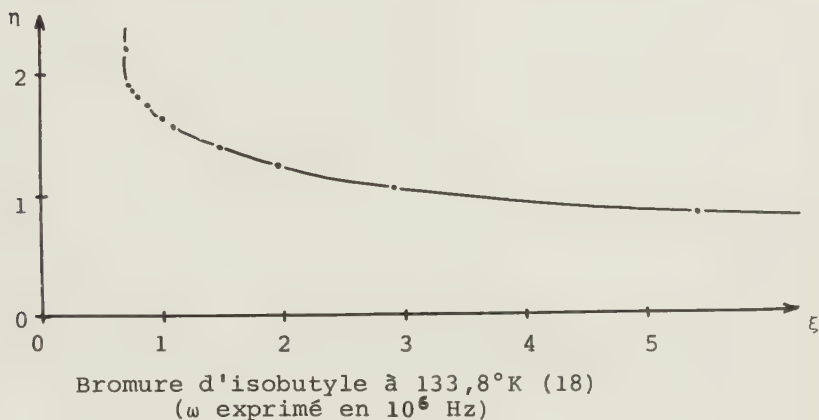
Cette représentation est mal adaptée pour 2 raisons:

- - L'erreur relative est grande sur ξ pour $\epsilon' \approx \epsilon_0$ et sur η pour $\epsilon' \approx \epsilon_\infty$.
- - Le comportement diélectrique des corps purs ne peut généralement pas être représenté par 2 temps de relaxation. Quand il n'y en a qu'un la représentation peut théoriquement se réduire soit à $\eta = cte.$ ($\tau_1 = 0$), soit à $\xi = cte.$ ($\tau_1 \rightarrow \infty$). En réalité il semble que les 2 cas soient possibles (éther dibutylique) ce qui rend la méthode peu utilisable



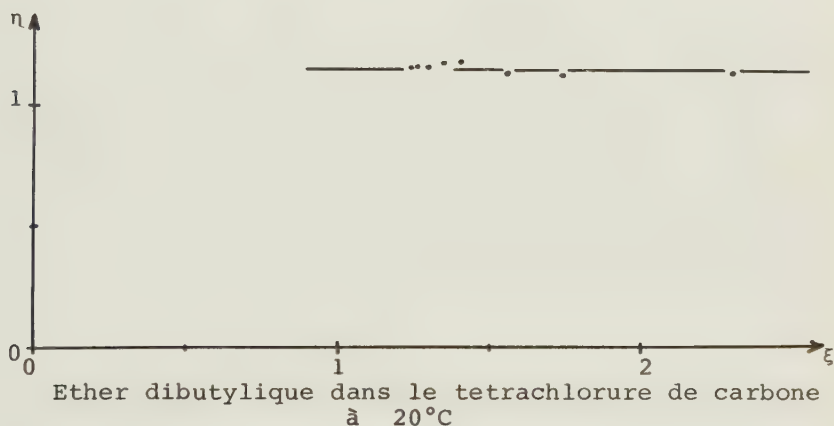
Ether dibutylique à 25°C (17)
(ω exprimé en 10^{11} Hz)

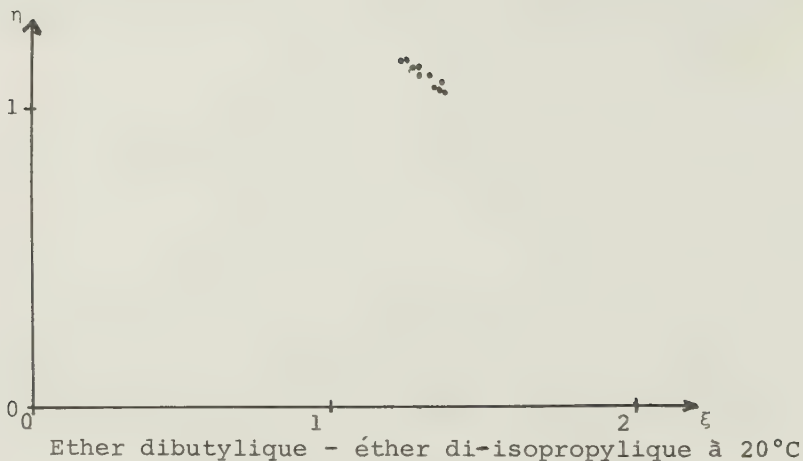
Par contre on reconnait facilement les corps dont le comportement diélectrique n'est pas représentable par un temps de relaxation défini (bromure d'isobutyle).



Dans les exemples suivants ω sera exprimé en 10^{11} Hz.

- Corps non associé à fréquence fixe et concentration variable:





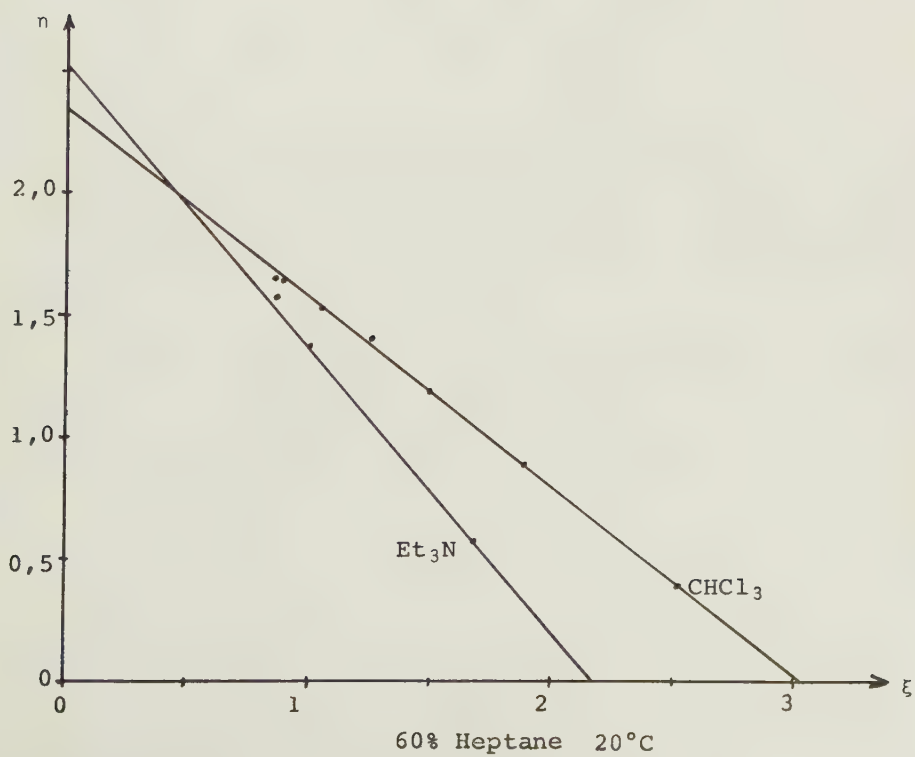
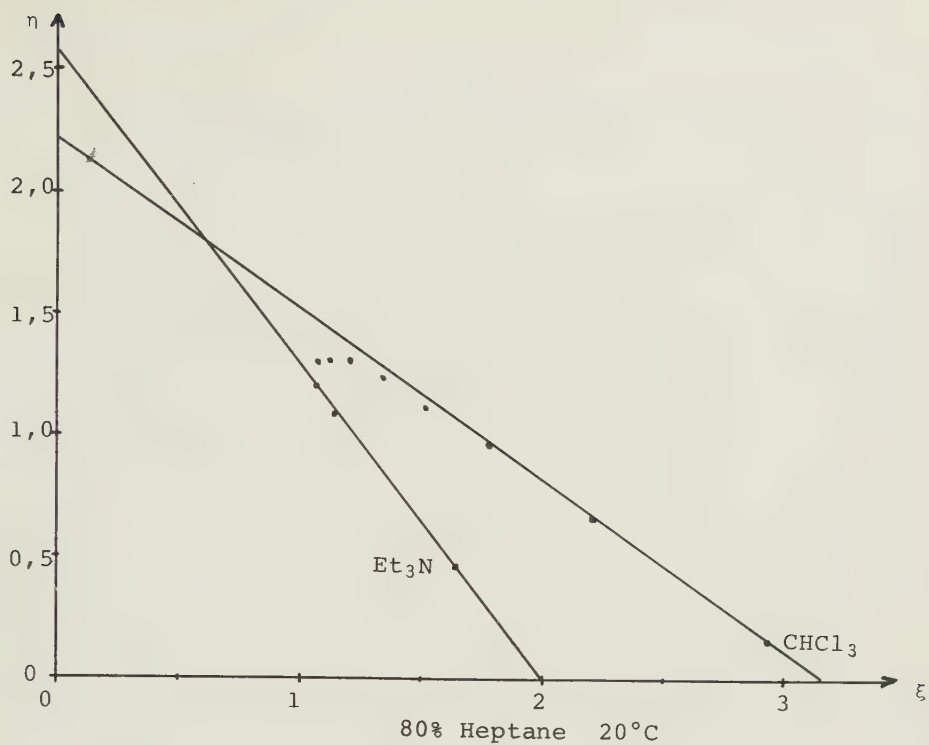
On obtient parfois une droite, mais souvent les points sont trop rassemblés pour permettre une exploitation.

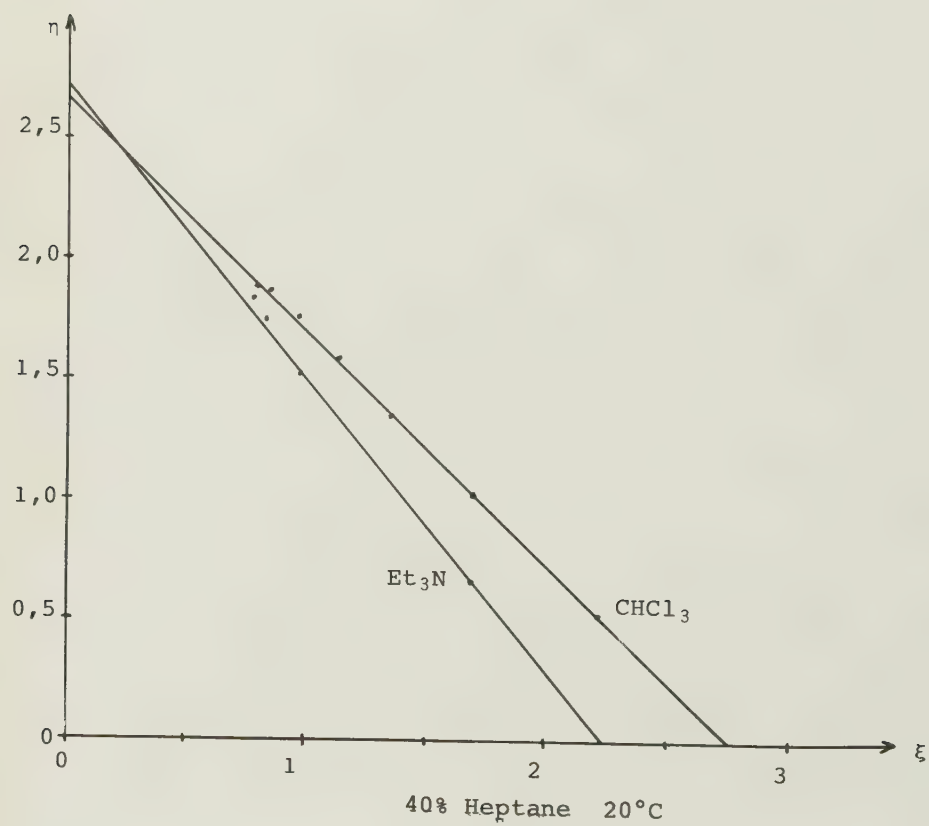
- Application à l'étude des complexes en solution:

C'est surtout là qu'apparaît l'intérêt de la représentation en ξ et η .

Nous reprenons le cas triéthylamine-Chloroforme en solution dans l'heptane à 20° et 9,67GHz.

Nous constatons dans les 3 cas donnés ci-après que, aux concentrations extrêmes, il apparaît 2 segments de droites que l'on peut attribuer l'un au mélange triéthylamine-complexe et l'autre au mélange chloroforme-complexe. Vers les concentrations moyennes les points expérimentaux s'éloignent des droites car on ne peut plus négliger l'une des espèces polaires devant les autres. Si cette hypothèse est valable les deux segments de droite doivent conduire au même temps de relaxation pour le complexe.





Voici les résultats obtenus pour les temps de relaxation. Les valeurs sont exprimées en 10^{-12} s.

	coté amine		coté chloroforme	
	Et ₃ N	complexe	complexe	CHCl ₃
80% Hept.	6,95	18,8	18,4	3,9
60% Hept.	6,7	19,3	19,5	3,1
40% Hept.	5,7	21,8	22,2	4,4

L'accord est assez satisfaisant et confirme la formation d'un complexe unique.

Reprenons les relations:

$$D\Delta P' = N_{AB}(F_{AB} - F_A - F_B)$$

$$D\Delta P'' = N_{AB}(G_{AB} - G_A - G_B)$$

$$\frac{\Delta P''}{\Delta P'} = \frac{G_{AB} - G_A - G_B}{F_{AB} - F_A - F_B}$$

En remplaçant F_{AB} et G_{AB} par leur expression en fonction de μ_{AB} et τ_{AB} on obtient:

$$\mu_{AB}^2 = (1 + \omega^2 \tau_{AB}^2) \frac{\frac{\Delta P''}{\Delta P'} (F_A + F_B) - (G_A + G_B)}{\frac{\Delta P''}{\Delta P'} - \omega \tau_{AB}}$$

La connaissance de τ_{AB} conduit à une valeur de μ_{AB} . On en déduit facilement K. Ainsi on évite les incertitudes dues à la détermination de deux paramètres sur une même courbe, et par ailleurs on peut faire la moyenne des diverses valeurs obtenues pour μ_{AB} et K correspondant aux différentes concentrations étudiées. Nous trouvons ainsi:

	$\mu_{AB}(D)$	K frac.mol.
80% Hept.	2,55	3,2
60% Hept.	2,38	4,2
40% Hept.	2,61	2,42

Discussion de la méthode:

Comme la première, cette seconde méthode suppose que K et τ sont peu influencés par la variation de permittivité de la solution. Ici il faut de plus que la valeur de K soit suffisante (de l'ordre de quelques unités) pour qu'à chaque extrémité de la courbe d'excès la solution soit assimilable à un mélange binaire. Dans ces conditions la méthode est plus élégante que la précédente et l'accord est satisfaisant. La divergence la plus forte est observée sur le mélange contenant 60% d'heptane; cela vient probablement du fait que les échantillons étaient un peu moins récents que dans les autres cas, et la formation de chlorhydrate de triéthylamine un peu plus avancée. En effet cette réaction parasite n'agit pas de la même façon sur les deux méthodes: Dans la première elle provoque un léger déplacement pour le calcul de K ; et ici elle augmente le rapport $\Delta P''/\Delta P'$ ce qui conduit à une valeur trop forte de K . D'autre part cette dernière méthode n'est pas utilisable si le temps de relaxation du complexe n'est pas très différent de celui des constituants; sinon les points expérimentaux sont rassemblés dans un domaine trop étroit du diagramme η vs ξ et le tracé des droites n'est plus possible.

=====

II^{eme} P A R T I E
=====

CHANGEMENT DE VOLUME LORS DU MELANGE
=====

DE DEUX LIQUIDES
=====

I - CAS de DEUX LIQUIDES NON ASSOCIES DONNANT un COMPLEXE

par LIAISON HYDROGENE

L'étude diélectrique de plusieurs mélanges donnant des complexes par liaison hydrogène nous a permis de constater que la formation de ces complexes est généralement accompagnée d'une diminution de volume. De nombreux auteurs ont déjà signalé que, qualitativement, la liaison H provoquait une contraction (19 à 25). Des études thermodynamiques théoriques ont montré que la formation de complexes pouvait être liée à un volume d'excès négatif (25, 26, 27).

En considérant le cas de liquides non associés donnant par mélange des complexes par liaison H de stoechiométrie simple, nous montrons qu'il est possible de définir un volume d'excès moléculaire caractéristique d'un type de liaison et d'évaluer ainsi de façon approchée la constante de formation de ces composés (27, 28).

Principe:

Considérons le cas d'un mélange binaire idéal de N_A moles d'un constituant A et N_B moles d'un constituant B. Nous appelons masse molaire du mélange:

$$M = \frac{N_A}{N_A + N_B} M_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} M_B$$

Le volume molaire du mélange $V = M/d$ (où d représente la masse volumique de la solution) est une fonction linéaire des volumes molaires des constituants :

$$V = \frac{M}{d} = \frac{N_A}{N_A + N_B} V_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} V_B$$

Mais en fait il y a généralement un écart au comportement idéal, et c'est le cas en particulier quand les deux constituants donnent lieu à la formation d'un complexe :



Soient N_A et N_B les nombres de moles initiaux de A et B, N_{AB} le nombre de moles de complexe AB et K la constante

de formation de ce complexe.

Nous introduisons la masse molaire fictive:

$$M = \frac{N_A}{N_A + N_B} M_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} M_B$$

et le volume molaire fictif:

$$\begin{aligned} V = \frac{M}{d} &= \frac{N_A}{N_A + N_B} V_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} V_B + \frac{N_{AB}}{N_A + N_B} (V_{AB} - V_A - V_B) \\ &= \frac{N_A}{N_A + N_B} V_A + \frac{N_B}{N_A + N_B} V_B + \Delta V_M \frac{N_{AB}}{N_A + N_B} \end{aligned}$$

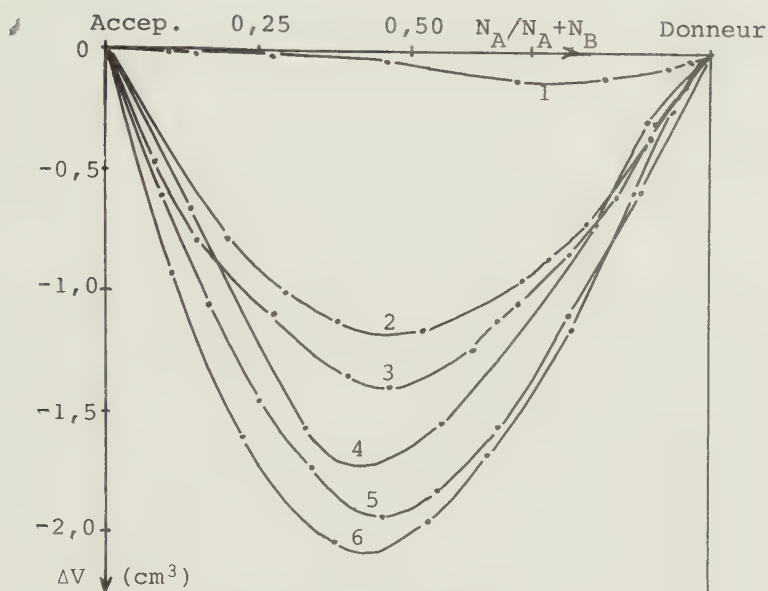
ΔV_M représentant le volume d'excès correspondant à la formation d'une mole de complexe.

Généralement $V_{AB} < V_A + V_B$, ce qui provoque un écart négatif à la linéarité (ΔV) quand on représente V en fonction de $N_A / (N_A + N_B)$. La détermination de ΔV se fait par mesure de la masse volumique d de la solution

En faisant l'hypothèse que la solution est un mélange idéal des trois constituants: A, B et AB on peut exploiter les résultats comme dans le cas de l'étude diélectrique (première méthode): Un calcul basé sur la méthode des moindres carrés permet de trouver le couple de valeurs K , ΔV_M qui représente le mieux la courbe de volumes d'excès. On peut également, connaissant l'une de ces grandeurs calculer l'autre avec une meilleure précision.

Application:

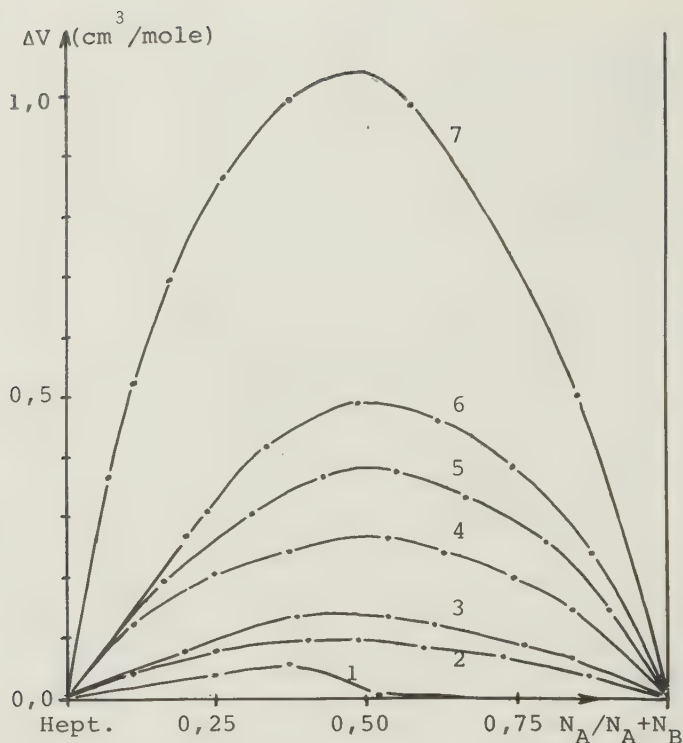
Certaines mesures ont été faites au laboratoire, d'autres prises dans la littérature (30). Elles correspondent à une température de 20°C.



Volumes d'excès mesurés à 20°C

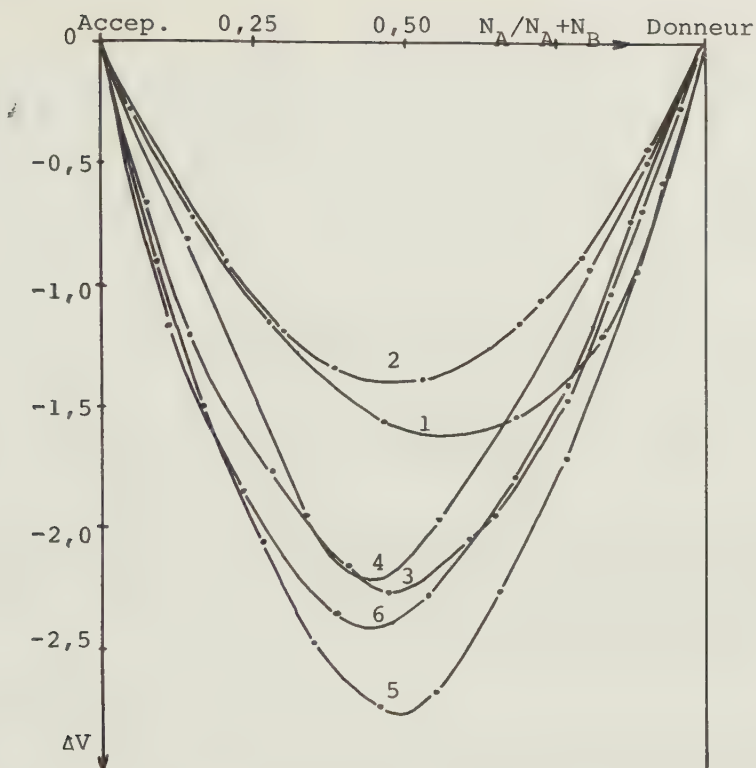
- 1 Acétone - Chloroforme (30)
- 2 Triéthylamine - Trichloroéthylène
- 3 Ether éthylique - Chloroforme (30)
- 4 Ether éthylique - Bromoforme (30)
- 5 Triéthylamine - Chloroforme
- 6 Ether di-isopropylique - Bromoforme

Dans certains cas les écarts à la linéarité sont faibles (chloroforme - acétone), bien que la formation de complexe soit incontestable; et il faut remarquer que chacun des constituants donne lieu à un volume d'excès positif en solution dans un solvant apolaire. Ces corps ont été étudiés dans l'heptane. Les résultats sont traduits sur le graphique suivant:



- 1 Bromoforme
- 2 Trichloroéthylène
- 3 Triéthylamine
- 4 Ether di-isopropylique
- 5 Ether éthylique
- 6 Chloroforme
- 7 Acétone (dans l'hexane) (30)

Il semble donc plus rationnel de corriger les volumes d'excès observés, des volumes d'excès de chaque constituant dans un solvant apolaire (29). Nous avons généralement choisi l'heptane, ce qui conduit après correction aux résultats suivants:



Volumes d'excès corrigés

(mêmes notations qu'à la page 26)

Le calcul simultané de K et ΔV_M donne les valeurs suivantes:

	ΔV_M cm ³	K frac.mol.	K autres méth.
Triéthylamine-Chloroforme	-15	$1,25 \pm 0,1$	1 - 2 *
Triéthylamine-Trichloroéthylène	-13,5	$0,60 \pm 0,15$	0,4-0,5 (31)
Acétone-Chloroforme (excès d'acétone)	- 9,5	$1,20 \pm 0,1$	1,03 (32)

* D'après A.Weisbecker (4) K varie avec la permittivité du milieu: K est plus faible du côté CHCl_3 que du côté Et_3N et plus faible en mélange binaire qu'en solution dans un solvant apolaire.

Cette détermination de K et V_M par la méthode des moindres carrés n'est pas toujours possible si les mesures sont entachées d'une forte incertitude ou s'il y a formation de plusieurs complexes. En effet une valeur aberrante peut déplacer le minimum de la somme des écarts quadratiques. Ce calcul est donc incertain. Mais la connaissance de K par une autre méthode conduit à une valeur plus précise de ΔV_M . Nous avons essayé sur les mélanges suivants:

	V_M cm ³	K frac.mol.
Triéthylamine-Trichloroéthylène	-16,5	0,45 (31)
Acétone-Chloroforme (excès d'acétone)	-10	1,03 (32)
Ether éthylique-Chloroforme	-10,5	2,25 *

Inversement les mesures de volumes molaires des mélanges peuvent donner un ordre de grandeur de la constante d'association: Nous avons calculé les valeurs de K correspondant à des valeurs de -10 et -12cm³ pour ΔV_M (ordre de grandeur trouvé précédemment), sur les mélanges suivants contenant un excès d'éther :

	K calculé avec:	
	$\Delta V_M = -10 \text{ cm}^3$	$\Delta V_M = -12 \text{ cm}^3$
Ether isopropylique-Chloroforme	2,4	1,6
Ether éthylique-Bromoforme	2,0	1,3
Ether isopropylique-Bromoforme	3,3	2,0

Les valeurs de K ainsi obtenues ont un ordre de grandeur très acceptable.

La dissymétrie de la courbe acétone-chloroforme s'explique par la formation d'un 2eme complexe du type: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$

Conclusion:

La formation de complexes par liaison hydrogène pour des mélanges variés semble être accompagnée d'une diminution de volume molaire caractéristique de la liaison. Ce phénomène donne un moyen d'étude de la stabilité des complexes de stoechiométrie simple. Il ne faut cependant pas en déduire qu'une diminution de volume lors d'un mélange implique la formation d'un complexe défini.

* Par tensions de vapeur données dans la littérature (33)

II - CAS de DEUX LIQUIDES NON ASSOCIES dont l'un peut être

POLAIRE mais ne donnant pas de COMPLEXE

ETUDE THEORIQUE et APPLICATION

Nous considérons ici le cas d'un mélange d'un liquide polaire ou non dans un solvant apolaire et nous étudions de façon théorique l'existence d'un volume d'excès défini comme précédemment.

Il a été remarqué que le mélange de deux liquides non polaires donne généralement lieu à un volume d'excès qui peut être positif ou négatif, mais que, dans le cas d'un liquide polaire avec un autre non polaire il y a souvent un volume d'excès positif (34). De nombreux essais ont été faits pour représenter théoriquement ce phénomène, mais aucun ne donne des résultats très satisfaisants comme le signale M. Gomel (25)

Nous nous sommes intéressé plus particulièrement à la théorie thermodynamique statistique de P.J.Flory (35 à 37) car selon R.K.Nigam et P.P.Singh (38) elle est d'application plus commode et conduit à des résultats meilleurs que celle de I.Prigogine (39). Plus récemment G.C.Benson et ses collaborateurs (40) ont trouvé qu'elle représentait mieux les résultats expérimentaux que les théories de Scatchard-Hildebrand et J.A.Barker. Le calcul de P.J.Flory semble très bien adapté aux volumes d'excès très faibles observés lors du mélange de carbures saturés, mais il convient moins aux liquides non polaires appartenant à des familles différentes et pas du tout aux mélanges contenant un corps polaire. Comme nous le verrons plus loin le volume d'excès calculé par la théorie de P.J.Flory est toujours très faible quand les molécules en présence ont un volume du même ordre.

Nous développons ici une théorie basée sur des considérations énergétiques qui permet de relier le volume d'excès à la compressibilité: Nous attribuons le changement de volume à la modification de l'énergie de dispersion et de l'énergie électrostatique dipolaire provoquée par le mélange (41).

Principe:

Considérons un mélange de v_1 moles d'un liquide 1 non associé et caractérisé par le moment dipolaire μ_1 avec v_2 moles d'un liquide 2 non polaire et non associé. Ce mélange occupe le volume V . Nous écrivons les conditions d'équilibre des molécules, supposées compressibles, sous l'action des forces de cohésion résultant des interactions de Keesom, Debye et London.

L'énergie de répulsion est prise de la forme classique de Lennard-Jones :

$$W_R = v_1 A_1 \left(\frac{V_{01}}{V_1} \right)^{r_1} + v_2 A_2 \left(\frac{V_{02}}{V_2} \right)^{r_2}$$

V_1 et V_2 désignent les volumes molaires de chaque constituant dans le mélange, V_{01} et V_{02} ces mêmes volumes pour les deux liquides purs. Les exposants r_1 et r_2 sont de l'ordre de 3 à 4.

La part électrostatique (termes de Keesom et Debye) de l'énergie d'interaction est donnée par la relation classique (42) :

$$W_E = - \frac{\mathcal{N} \mu_1^2}{a_1^3} \frac{v_1 (\epsilon_0 - 1) (n^2 + 2)}{3(2\epsilon_0 + n^2)}$$

a_1 représente le rayon de la cavité d'Onsager qui est lié à la polarisabilité α_1 par la relation :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha_1}{a_1^3}$$

D'une manière analogue l'énergie de London (forces de dispersion) est donnée par l'expression où $\mathcal{N}$ représente le nombre d'Avogadro :

$$W_L = - \frac{3\mathcal{N}}{8} (v_1 \Delta E_1 + v_2 \Delta E_2) \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}$$

ΔE_1 et ΔE_2 sont les énergies de transition à partir de l'état fondamental de la molécule. (Voir annexe 5) ΔE_1 et ΔE_2 sont assimilés aux potentiels d'ionisation I_1 et I_2 .

L'énergie totale du mélange $W = W_R + W_E + W_L$ est donc fonction des paramètres V_1 , V_2 et V . Soient N_1 et N_2 les nombres de moles par unité de volume de chaque constituant dans le mélange

$$v_1 = N_1 V$$

$$v_2 = N_2 V$$

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1$$

V_1 et V_2 peuvent être considérés comme des variables indépendantes. On obtient facilement :

$$\frac{\partial N_1}{\partial V_1} = -N_1^2$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial V_2} = -N_1 N_2 = \frac{\partial N_2}{\partial V_1}$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial V_2} = -N_2^2$$

Ces relations permettent de calculer la variation d'indice

à partir de la relation de Lorenz-Lorentz, ce qui conduit à :

$$\frac{1}{N_1} \frac{\partial n^2}{\partial V_1} = \frac{1}{N_2} \frac{\partial n^2}{\partial V_2} = - \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3}$$

Une exploitation analogue de la relation d'Onsager, en tenant compte des relations précédentes permet d'obtenir :

$$\frac{1}{N_1} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial V_1} = \frac{1}{N_2} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial V_2} = - \frac{\epsilon_0}{3(2\epsilon_0^2 + n^4)} (2\epsilon_0^2 + n^4 + 4\epsilon_0^2 n^2 - 4n^2 - \epsilon_0 n^4 - 2\epsilon_0)$$

Ces résultats permettent d'écrire les conditions d'équilibre du système en confondant énergie libre et énergie interne :

$$\frac{\partial W}{\partial V_1} = \frac{\partial W}{\partial V_2} = 0$$

Les expressions obtenues font intervenir des fonctions de ϵ_0 et de n^2 que nous notons en abrégé :

$$\frac{\partial W}{\partial V_1} = -v_1 A_1 r_1 \frac{V_{01}^{r_1}}{V_1^{r_1+1}} - v_1 N_1 B(\epsilon_0, n^2) - v_2 N_1 C(n^2) = 0$$

$$\frac{\partial W}{\partial V_2} = -v_2 A_2 r_2 \frac{V_{02}^{r_2}}{V_2^{r_2+1}} - v_1 N_2 B(\epsilon_0, n^2) - v_2 N_2 C(n^2) = 0$$

$$\text{Or : } N_1/N_2 = v_1/v_2$$

Donc après simplification :

$$\begin{aligned} r_1 A_1 \frac{V_{01}^{r_1}}{V_1^{r_1+1}} + N_1 B(\epsilon_0, n^2) + N_2 C(n^2) &= 0 \\ r_2 A_2 \frac{V_{02}^{r_2}}{V_2^{r_2+1}} + N_1 B(\epsilon_0, n^2) + N_2 C(n^2) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I})$$

$$\text{On en déduit : } r_1 A_1 \frac{V_{01}^{r_1}}{V_1^{r_1+1}} = r_2 A_2 \frac{V_{02}^{r_2}}{V_2^{r_2+1}} \quad (\text{II})$$

Pour les deux liquides purs les relations (I) se réduisent à :

$$\frac{r_1 A_1}{V_{01}} + N_{01} B_{01} = 0 = \frac{r_2 A_2}{V_{02}} + N_{02} C_{02} \quad (\text{III})$$

N_{01} et N_{02} représentent les nombres de moles par unité de volume pour chaque corps pur, B_{01} la valeur de $B(\epsilon_0, n^2)$ pour le liquide 1 pur et C_{02} la valeur de $C(n^2)$ pour le liquide 2.

Les différences entre les relations (I) et (III) font apparaitre $V_1 - V_{01}$ et $V_2 - V_{02}$:

$$\frac{r_1(r_1+1)A_1}{V_{01}^2}(V_1 - V_{01}) = N_1B - N_{01}B_{01} + N_2C$$

$$\frac{r_2(r_2+1)A_2}{V_{02}^2}(V_2 - V_{02}) = N_1B + N_2C - N_{02}C_{02}$$

A partir de (II) et en tenant compte de :

$$V_1 \approx V_{01} \quad V_2 \approx V_{02} \quad r_1 \approx r_2$$

on a au premier ordre :

$$\frac{r_1(r_1+1)A_1}{V_{01}} \approx \frac{r_2(r_2+1)A_2}{V_{02}}$$

D'où l'expression du volume d'excès rapporté à l'unité de volume de mélange :

$$\Delta V = N_1(V_1 - V_{01}) + N_2(V_2 - V_{02})$$

Au second membre il apparait un terme correctif qui peut être évalué en négligeant la variation de volume ($N_1V_{01} + N_2V_{02} = 1$).

D'où :

$$\frac{r_2(r_2+1)A_2}{V_{02}}\Delta V = N_1(B - B_{01}) + N_2(C - C_{02}) \quad (IV)$$

-Calcul de $B(\epsilon_0, n^2)$

$$N_1B(\epsilon_0, n^2) = - \frac{\partial}{\partial V_1} \left[\frac{W_E + W_{L1}}{v_1} \right]$$

W_{L1} étant le terme en v_1 dans l'énergie de London.

$$N_1B(\epsilon_0, n^2) = \frac{\partial}{\partial \epsilon_0} \left[\frac{\mathcal{N}\mu_1^2}{\alpha_1} \frac{(\epsilon_0 - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon_0 + n^2)} + \frac{3\mathcal{N}I_1}{8} \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \right] \frac{\partial \epsilon_0}{\partial V_1} \\ + \frac{\partial}{\partial n^2} \left[\frac{\mathcal{N}\mu_1^2}{\alpha_1} \frac{(\epsilon_0 - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon_0 + n^2)} + \frac{3\mathcal{N}I_1}{8} \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \right] \frac{\partial n^2}{\partial V_1}$$

En remplaçant $\frac{\partial \epsilon_0}{\partial V_1}$ et $\frac{\partial n^2}{\partial V_1}$ par leurs expressions trouvées précédemment on obtient :

$$B(\epsilon_0, n^2) = - \frac{\mathcal{N}\mu_1^2}{\alpha_1} \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)(\epsilon_0^2 - 1)}{9(2\epsilon_0^2 + n^4)} - \frac{9\mathcal{N}I_1}{8} \frac{(n^2 - 1)^2(n^2 + 1)}{(2n^2 + 1)^2(n^2 + 2)}$$

Posons :

$$Z = \frac{\mathcal{N}(n^2 - 1)(n^2 + 2)(\epsilon_0^2 - 1)}{9(2\epsilon_0^2 + n^4)}$$

$$Y = \frac{9N(n^2-1)^2(n^2+1)}{8(2n^2+1)^2(n^2+2)}$$

$$B(\epsilon_0, n^2) = -\frac{\mu^2}{\alpha_1} Z - YI_1$$

- Calcul de C(n²) :

$$N_2 C(n^2) = -\frac{\partial}{\partial V_2} \left(\frac{W_{L_2}}{v_2} \right) = \frac{3I_2}{8} \frac{\partial}{\partial n^2} \left[\frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \right] \frac{\partial n^2}{\partial V_2}$$

$$C(n^2) = -YI_2$$

- Calcul de A₂ :

Soit β le coefficient de compressibilité du liquide non polaire

$$\frac{1}{\beta} = -V_{02} \frac{\partial P}{\partial V_2} = V_{02} \left[\frac{\partial^2 W_2}{\partial V_2^2} \right]_0$$

W_2 étant l'énergie d'interaction molaire :

$$W_2 = A_2 \left(\frac{V_{02}}{V_2} \right)^{r_2} - \frac{3I_2}{8} \cdot \frac{N(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)}$$

Nous abandonnons l'indice de r car r est du même ordre pour tous les corps étudiés et nous ignorons sa valeur exacte.

Par dérivation on obtient :

$$\frac{\partial W_2}{\partial V_2} = -rA_2 \frac{V_{02}^r}{V_2^{r+1}} + \frac{9I_2 N_2}{8} \cdot \frac{N(n^2-1)^2(n^2+1)}{(2n^2+1)^2(n^2+2)}$$

Pour le liquide non polaire pur la condition d'équilibre conduit à :

$$\frac{rA_2}{V_{02}} = \frac{9I_2 N_{02}}{8} \left[\frac{(n^2-1)^2(n^2+1)}{(2n^2+1)^2(n^2+2)} \right]_{02} \cdot N$$

Une seconde dérivation, compte-tenu de la relation précédente permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial V_2^2} \right) = \frac{rA_2}{V_{02}^2} \left[r+1 - \frac{14n^4+26n^2+14}{3(n^2+1)(2n^2+1)} \right] \approx \frac{rA_2(r-2)}{V_{02}^2}$$

On en déduit :

$$\frac{1}{\beta} \approx \frac{r(r-2)A_2}{V_{02}}$$

- Détermination du volume d'excès :

Reprenons la relation IV donnant le volume d'excès par unité de volume :

$$\Delta V = \frac{r-2}{r+1} \beta \left[\frac{N_1 \mu^2}{\alpha_1} (Z_{01} - Z) + N_1 I_1 (Y_{01} - Y) + N_2 I_2 (Y_{02} - Y) \right]$$

Pour le liquide polaire pur :

$$\frac{4\pi}{3} N_{01} \mathcal{N}_{\alpha_1} = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \right]_{01}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \Delta V = \frac{r-2}{r+1} \beta & \left[\frac{4\pi \mathcal{N} N_1 N_{01} \mu^2}{3} \cdot \left(\frac{n^2+2}{n^2-1} \right)_{01} (Z_{01} - Z) \right] \\ & + \frac{r-2}{r+1} \beta \left[N_1 I_1 Y_{01} + N_2 I_2 Y_{02} - Y (N_1 I_1 + N_2 I_2) \right] \end{aligned}$$

Si au lieu de donner à N_1 et N_2 les valeurs des nombres de moles par unité de volume on leur donne les valeurs des fractions molaires, ΔV est alors le volume d'excès molaire. C'est cette quantité que nous calculons sur les exemples présentés ici.

Le premier terme représente la contribution du moment dipolaire au volume d'excès; Nous le désignons par ΔV_μ . Ce terme est nul pour le mélange de deux liquides apolaires. La seconde partie de l'expression est la contribution des forces de dispersion; Nous la notons ΔV_D .
Au total :

$$\Delta V = \Delta V_\mu + \Delta V_D$$

Remarque:

Ce calcul utilise la formule de Lorenz-Lorentz et nécessite la mesure de n . Il ne fait cependant pas double emploi avec celui qui consiste à calculer la variation de volume à partir de la réfraction molaire et qui est beaucoup plus simple :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \Delta V = N_1 V_1 \left[\frac{n_{01}^2-1}{n_{01}^2+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] + N_2 V_2 \left[\frac{n_{02}^2-1}{n_{02}^2+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right]$$

Conclusion:

En réalité l'intérêt de ce calcul est essentiellement de montrer que l'on peut théoriquement relier les volumes d'excès à la variation de l'énergie d'interaction. La formule de Lorenz-Lorentz n'attribue aucune cause au phénomène. De plus comme elle intervient seulement pour l'évaluation de coefficients sa validité rigoureuse n'est pas indispensable.

Applications et discussion:

Dans les exemples qui suivent nous avons fait les calculs avec $r=3$ et $r=4$ ne connaissant pas la valeur exacte de r .

I_1 et I_2 ont été pris dans les tables (43). Le fait de prendre le potentiel d'ionisation n'est qu'une approximation qui conduit souvent à des valeurs un peu trop fortes pour ΔV_D .

Les valeurs de β sont extraites des Techniques de l'Ingénieur (44)

Une source d'imprécision importante est le choix des indices de réfraction: l'expression Z nécessiterait la valeur ϵ_∞ à la place de n^2 , tandis que Y , qui correspond aux fluctuations du moment électronique serait plus correct avec une valeur de l'indice mesuré dans l'ultra-violet. Ici nous prenons les valeurs de n_D , ce qui représente une approximation simplificatrice.

a - Mélanges de liquides non polaires

- Benzène-Heptane à 25°C

(Valeurs expérimentales tirées de la littérature (45))

	$\beta \times 10^{10}$ (CGS)	I (ev)
Benzène	0,967	9,247
Heptane	1,424	10,35

Pour les solutions β a été interpolé linéairement par rapport à la fraction volumique.

x frac.mol d'hép.	V cm ³ /mole	ΔV (cm ³ /mole)			
		exper.	calculé		
			r=3	r=4	Flory
0,1109	096,071	+0,227	+0,219	+0,350	-0,019
0,2005	101,413	+0,366	+0,389	+0,623	-0,030
0,3012	107,396	+0,500	+0,467	+0,748	-0,039
0,4056	113,549	+0,590	+0,526	+0,841	-0,046
0,5200	120,210	+0,608	+0,527	+0,843	-0,043
0,6081	125,279	+0,561	+0,436	+0,697	-0,037
0,7023	130,647	+0,458	+0,405	+0,648	-0,030
0,8143	136,989	+0,295	+0,268	+0,428	-0,023
0,9100	142,401	+0,149	+0,140	+0,224	-0,014

Pour voir si la loi de Lorenz-Lorentz était vérifiée nous avons calculé la réfraction molaire :

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} V$$

et son écart à la linéarité.

x	n	R	ΔR
0	1,4980 ₂	26,207	
0,1109	1,4770 ₀	27,145	+0,009
0,2005	1,4612 ₀	27,838	-0,047
0,3012	1,4476 ₆	28,731	+0,003
0,4056	1,4346 ₆	29,609	+0,006
0,5200	1,4223 ₉	30,572	+0,012
0,6081	1,4142 ₃	31,320	+0,022
0,7023	1,4063 ₇	32,117	+0,032
0,8143	1,3980 ₂	33,065	+0,042
0,9100	1,3912 ₄	33,850	+0,026
1,000	1,3852 ₀	34,578	

La valeur maximum de $\Delta R/R$ étant de l'ordre de 10^{-3} l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

- Cyclohexane-Tétrachlorure de carbone 20°C

(Grandeurs expérimentales tirées des tables (30))

	$\beta \times 10^{10}$ (CGS)	I (ev)
Cyclohexane	1,07	9,88
Tétrachlorure	1,0	11,47

x frac.mol. de CCl ₄	V cm ³ /mole	ΔV (cm ³ /mole)			
		exper.	calculé		
			r=3	r=4	Flory
0,27294	105,080	+0,129	+0,084	+0,135	-0,002
0,53458	102,094	+0,179	+0,101	+0,161	-0,003
0,77419	99,228	+0,095	+0,076	+0,122	-0,001

La loi de Lorenz-Lorentz est vérifiée avec une bonne précision ($\Delta R/R$ maximum $<10^{-3}$)

— Paradioxanne-Tétrachlorure de carbone 25°C

	$\beta \times 10^{10}$ (CGS)	I (ev)
Tétrachlorure	1,07	11,47
p.Dioxanne		9,52

x frac.mol. de diox.	V cm ³ /mole	ΔV (cm ³ /mole)				
		exper.		calculé		
		labo.	litt.	r=3	r=4	Flory
0,2278	94,176	-0,210	-0,328	-0,066	-0,106	-0,031
0,4122	91,935	-0,292	-0,467	-0,087	-0,140	-0,043
0,5703	90,113	-0,270	-0,486	-0,085	-0,135	-0,045
0,7002	88,704	-0,210	-0,414	-0,069	-0,111	-0,040
0,8136	87,519	-0,138	-0,305	-0,050	-0,080	-0,030
0,9071	86,596	-0,095	-0,162	-0,025	-0,040	-0,016

La loi de Lorenz-Lorentz est vérifiée avec une précision correcte ($\Delta R/R$ maximum $< 1,2 \times 10^{-3}$)

Ici on remarque que les mélanges donnent lieu à une contraction importante.

Nous avons fait des mesures diélectriques à 25° et calculé la polarisation par la relation d'Onsager:

$$P = \frac{(\epsilon_0 - n^2)(2\epsilon_0 + n^2)}{(n^2 + 2)^2}$$

x frac.mol. de diox.	ϵ_0	n^2	$P \times 100$	$\Delta P \times 100$
0,00	2,228	2,1237	1,830	
0,1439	2,241	2,1138	2,211	+0,141
0,2737	2,245	2,1025	2,532	+0,246
0,4036	2,250	2,0909	2,778	+0,276
0,5305	2,249	2,0773	3,020	+0,307
0,6529	2,243	2,0632	3,182	+0,265
0,7726	2,235	2,0478	3,328	+0,212
0,8884	2,224	2,0321	3,432	+0,123
1,000	2,209	2,0155	3,495	

Il semble donc que ce mélange ne se comporte pas comme mélange idéal du point de vue diélectrique. On peut envisager qu'il y ait une interaction plus forte entre les molécules de dioxanne et celles de tétrachlorure qu'entre les molécules de même espèce ensemble. De plus le calcul de l'énergie d'interaction est entaché d'erreur du fait que l'on a négligé l'énergie quadrupolaire du dioxanne. Cet exemple peut donc être considéré comme un cas particulier.

En résumé la théorie de Flory, qui donne de bons résultats sur les mélanges de parafines, convient mal aux solutions ayant un fort écart à la linéarité sur les volumes molaires. Pour la théorie proposée l'accord quantitatif n'est pas excellent, mais l'ordre de grandeur est respecté. Il ne fallait pas s'attendre à mieux vu les diverses approximations introduites dans le calcul.

b - Liquide polaire dans un solvant apolaire.

- Bromure d'éthyle (EtBr) - Hexane 20°C

Pour EtBr $I = 10,29 \text{ ev}$

$\mu \approx 1,91 \text{ D}$

x frac.mol de EtBr	V cm ³ /mole	$\Delta V \text{ (cm}^3\text{/mole)}$				
		exper.		calculé		
		tables	labo.		r=3	r=4
0,0783	121,728	+0,365	+0,12	ΔV_{μ}	0,096	0,154
				ΔV_D	0,104	0,166
				ΔV	+0,20	0,32
0,1767	116,709	+0,541	+0,24	ΔV_{μ}	0,181	0,289
				ΔV_D	0,199	0,318
				ΔV	+0,38	+0,61
0,3395	108,405	+0,607	+0,38	ΔV_{μ}	0,256	0,409
				ΔV_D	0,355	0,568
				ΔV	+0,61	+0,98
0,5073	99,847	+0,473	+0,41	ΔV_{μ}	0,260	0,416
				ΔV_D	0,408	0,652
				ΔV	+0,67	+1,07
0,7188	89,059	+0,284	+0,135	ΔV_{μ}	0,201	0,322
				ΔV_D	0,335	0,536
				ΔV	+0,54	+0,86

Par ailleurs nous avons calculé avec quelle précision était vérifiée la loi de Lorenz-Lorentz :

X frac.mol de EtBr	R	ΔR
0,00	29,5986	
0,09214	28,6170	-0,014
0,24336	27,0128	-0,021
0,34627	25,9229	-0,026
0,51570	24,1257	-0,037

$\frac{x}{\text{frac.mol de EtBr}}$	R	ΔR
0,62367	22,9809	-0,044
0,73414	21,8735	+0,013
0,85572	20,5784	-0,001
1,000	19,0582	

- Tétrahydrofuranne (THF) - Heptane 20° C

x frac.mol de THF	V cm ³ /mole	ΔV (cm ³ /mole)			
		exper.	calculé		
				r=3	r=4
0,3109	126,528	+0,275	ΔV_{μ}	0,152	0,244
			ΔV_D	0,111	0,178
			ΔV	+0,26	+0,42
0,5460	111,186	+0,295	ΔV_{μ}	0,152	0,243
			ΔV_D	0,143	0,228
			ΔV	+0,29	+0,47
0,7302	99,075	+0,220	ΔV_{μ}	0,108	0,173
			ΔV_D	0,124	0,198
			ΔV	+0,23	+0,37
0,8782	89,299	+0,115	ΔV_{μ}	0,055	0,088
			ΔV_D	0,074	0,118
			ΔV	+0,13	+0,21

41

Discussion:

D'autres exemples sont donnés en annexe 6. L'accord entre le calcul et l'expérience semble correct pour le terme ΔV_H , sauf dans certains cas particuliers, mais il n'est pas toujours bon pour le terme ΔV_D . Nous avons également fait des calculs sur des solutions d'acétone dans divers solvants et les résultats sont assez décevants. Mais dans ce cas il n'y a guère à s'en étonner car l'acétone a une forte anisotropie électrique et donne des solutions assez loin de l'idéalité (grands volumes d'excès, moment dipolaire variant avec la concentration...)

Si la théorie exposée et les mesures de volumes présentent dans certains cas des divergences, cela peut être attribué aux causes suivantes :

- Le calcul de l'énergie de cohésion du liquide est fortement entaché d'erreur si on se place près du point d'ébullition. (Dans le cas de l'acétone et de l'éther on observe des volumes d'excès plus importants que ceux qu'on attendrait)
- Le fait d'égaliser ΔE à l'énergie d'ionisation I est une source d'imprécision importante.
- On néglige les phénomènes thermiques
- Tout au long du calcul différentes approximations sont faites

Finalement ce calcul ne permet pas de déterminer avec une bonne précision les volumes d'excès lors d'un mélange, mais son but est surtout de relier théoriquement les volumes d'excès à la variation d'énergie d'interaction. Dans cette optique les résultats sont encourageants.

= = = = =

III^{eme} P A R T I E
=====

ETUDE DES HALOGENURES DE TRIETHYL-
=====

ET DE TETRAETHYLAMMONIUM
=====

EN SOLUTION DANS LE CHLOROFORME
=====

Les mélanges $\text{CHCl}_3\text{-Et}_3\text{N}$ nous ont permis de constater qu'une réaction parasite conduisait à la formation lente et irréversible de chlorure de triéthylammonium (Et_3NHCl) ou chlorhydrate de triéthylamine.

Par ailleurs il se forme de l'iodure de triéthylammonium (Et_3NHI) dans les mélanges iode-triéthylamine (6).

Ces sels sont solubles dans le chloroforme. Ils donnent à grande dilution un très fort accroissement de permittivité, mais les solutions deviennent vite conductrices quand la concentration augmente.

Nous avons cherché la structure de ces sels dans le chloroforme et comparé leur comportement à celui des autres halogénures de la même famille. Dans ce but nous avons préparé les sels suivants (annexe 7) :

Et_3NHCl , Et_3NHBr , Et_3NHI , Et_4NCl , Et_4NBr , Et_4NI

Comme nous le verrons plus loin tous ces corps, sauf Et_4NI , sont très solubles dans le chloroforme qui n'a pourtant qu'une faible permittivité (4,8 à 20°), alors qu'ils sont pratiquement insolubles dans tous les autres solvants de basse constante diélectrique.

Comme ce sont les mesures diélectriques qui nous ont amené à étudier ces corps, ce sont leurs résultats que nous commençons à présenter.

I — MESURES du MOMENT DIPOLAIRE à GRANDE DILUTION

Les mesures ont été faites sur un Dipolmètre WTW type DM01, dans des cellules DFL2. Voici les valeurs (exprimées en debyes), obtenues à la température ambiante, pour les moments dipolaires apparents:

Et ₃ NHCl	Et ₃ NHBr	Et ₃ NHI	Et ₄ NCl	Et ₄ NBr	Et ₄ NI
10,6	11,0	11,6	15,5	16	16
± 0,5			± 1		

Pour les trois premiers corps la conductibilité ne permet pas de dépasser environ 20×10^{-3} M/l, et pour les trois autres environ 2×10^{-3} M/l. La structure de ces sels cristallisés laisse prévoir cette différence: Et₄NI donne des cristaux ioniques de structure tétraédrale (46), et on a de fortes raisons de penser que Et₄NCl et Et₄NBr cristallisent dans le même système. Par contre les halogénures Et₃NHX, qui cristallisent dans le système hexagonal, ont une forte liaison hydrogène interne qui assure la cohésion de la molécule (46 et 47).

Dans le cas des halogénures Et₄NX nous avons essayé de calculer les moments dipolaires à partir des dimensions des molécules déduites des mesures cristallographiques (46), et de la polarisabilité des ions. La polarisabilité de Et₄N⁺ a été établie de façon approchée en admettant qu'il y a additivité des incréments radicalaires, ce qui conduit à $16,6 \times 10^{-24}$ cm³/M.

Nous avons utilisé la formule classique (48) :

$$\mu = er \left[\frac{1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r^3} - \frac{8\alpha_1\alpha_2}{r^6}}{1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{r^6}} \right]$$

où: e représente la charge de l'électron
r la distance des ions
α₁ et α₂ leur polarisabilité

Voici les résultats ainsi obtenus :

	r (Å)	μ (D)
Et ₄ NCl	4,37	15,4
Et ₄ NBr	4,52	16,1
Et ₄ NI	4,76	16,9

Vu les approximations importantes dans le calcul ces valeurs sont en très bon accord avec l'expérience.

II - MESURES DIELECTRIQUES en HYPERFREQUENCES

Au laboratoire nous avons fait des mesures vers 10 GHz et vers 70 GHz (17). Dans la bande centimétrique nous avons utilisé la méthode par cavité résonnante (annexe 4), puis la technique classique de Von Hippel et Roberts car l'absorption des solutions est trop élevée pour une bonne utilisation de la cavité résonnante. La conductibilité n'intervenant plus à ces fréquences il est possible de travailler sur des solutions concentrées.

Vers 10 GHz les solutions des Et₃NHX ont une permittivité légèrement inférieure à celle du chloroforme pur, mais les pertes sont beaucoup plus élevées. Et₄NCl et Et₄NI n'ont pas été étudiés car le premier est hygroscopique et le second n'est pas assez soluble. Mais nous avons constaté que Et₄NBr provoque une très légère augmentation de permittivité et un fort accroissement des pertes.

Vers 70 GHz tous ces sels augmentent très légèrement la permittivité du chloroforme mais n'influent pratiquement pas sur les pertes.

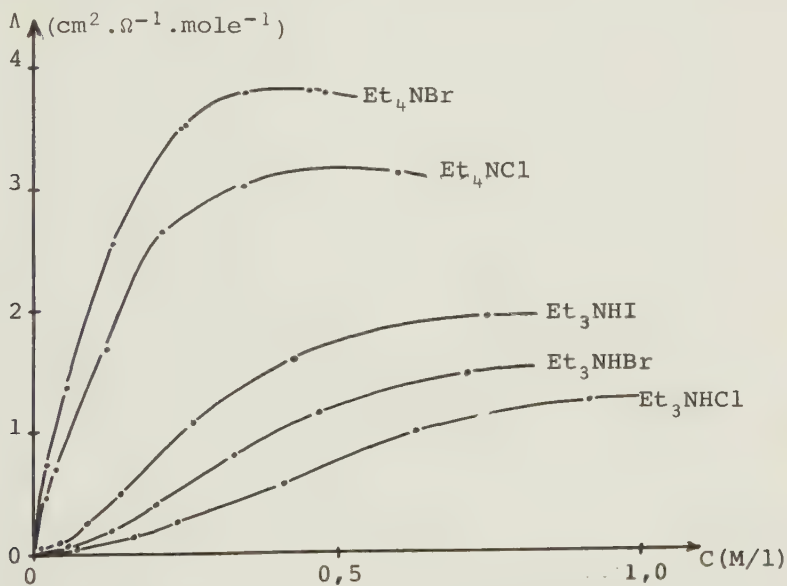
L'interprétation de ces mesures nécessite une meilleure connaissance de la structure physico-chimique de ces solutions

III - MESURES de CONDUCTIVITE

Ce travail a été fait sur un conductimètre Tacussel type CD 6. Nous avons mesuré la conductivité à 25°C en fonction de la concentration pour:

Et_3NHCl , Et_3NHBr , Et_3NHI , Et_4NCl , Et_4NBr

en solution dans le chloroforme. Les résultats sont exprimés en conductivité équivalente Λ .



Il est à remarquer que dans tous les cas $\Lambda \rightarrow 0$ avec la dilution (ce qui est en bon accord avec les mesures de moments dipolaires), et augmente très vite avec la concentration, surtout pour les halogénures Et_4NX . Ceci rend inutilisables les théories classiques de la conductibilité des électrolytes de Fuoss et Onsager (49), de Pitts (50), et de Shedlowsky (51), dans lesquelles on suppose que $\Lambda \rightarrow \Lambda_0 \neq 0$ avec la dilution.

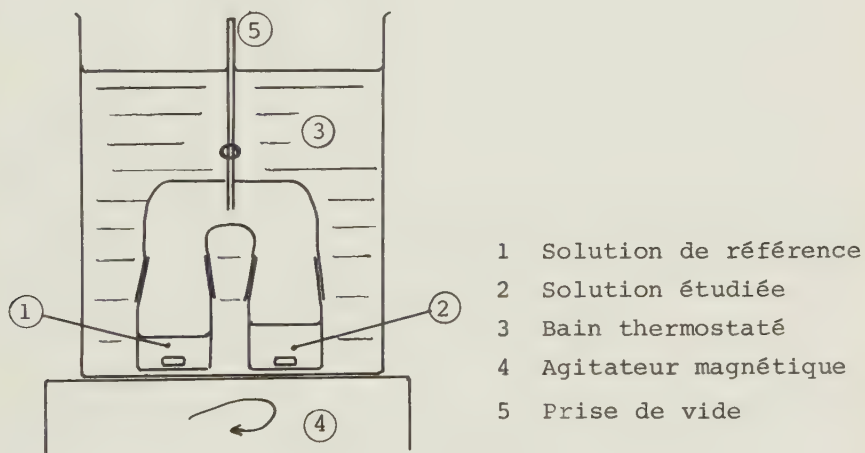
Les halogénures de tri- et de tétraéthylammonium se dissolvent sous forme moléculaire à grande dilution. A concentration élevée ils sont assez fortement dissociés mais ne se comportent pas comme des électrolytes classiques.

Le comportement anormal de ces sels dans le chloroforme avait été noté depuis longtemps: Des mesures diélectriques pour $\lambda = 70\text{cm}$ avaient déjà été entreprises par P.Walden en 1913 (52) pour montrer que les solutions avaient une permittivité plus grande que le chloroforme pur. Mais ces résultats sont insuffisants pour établir la structure des solutions. C'est pourquoi nous avons mis en œuvre d'autres types de mesures (masses molaires, solubilité, tension de vapeur, spectrométrie), qui permettent de faire des hypothèses de structure sur l'état de ces sels dans le chloroforme .

IV - MESURES de MASSES MOLAIRES

L'interprétation moléculaire des propriétés des solutions nécessite généralement la connaissance de l'état d'association. La méthode la plus appropriée aux corps étudiés ici (solutés non volatils dissous dans des solvants organiques), semble être la distillation isotherme.

Principe et schéma de montage:



Une solution du corps étudié est préparée par pesée dans l'un des bras de l'appareil. L'autre bras contient une solution de référence (ici nous avons utilisé du docosane) dans le même solvant. L'appareil est maintenu sous pression de vapeur du solvant et sous agitation, dans un thermostat. Au bout d'un certain temps (1 jour ou 2) l'appareil est démonté pour mesurer les variations de concentration par pesée. Pour éviter les fuites et accélérer le transfert de solvant les mesures sont faites au voisinage du point d'ébullition.

A l'équilibre les deux solutions ont la même acti-

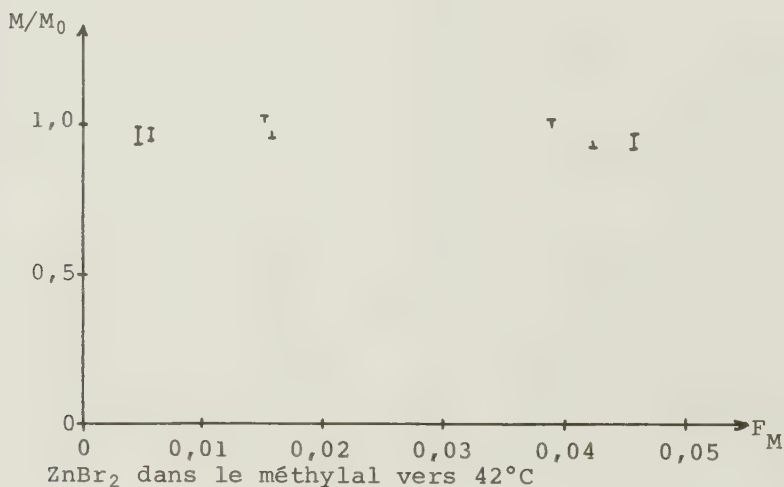
tivité en solvant c'est à dire approximativement la même fraction molaire en soluté. On en déduit la masse molaire du soluté étudié. Mais en réalité l'équilibre est très long à atteindre et nous avons opéré en itérant sur la concentration de la solution de référence de façon à encadrer la masse molaire du corps étudié. Sur les graphiques les valeurs par défaut sont notées $\perp$ et les valeurs par excès τ .

Ce dispositif très simple a l'avantage de pouvoir être utilisé sur des solutions hygroscopiques et de donner une bonne précision sur les solutions très diluées (à condition d'attendre assez longtemps).

Utilisation:

Ce dispositif a été testé sur ZnBr_2 et LiBr en solution organique.

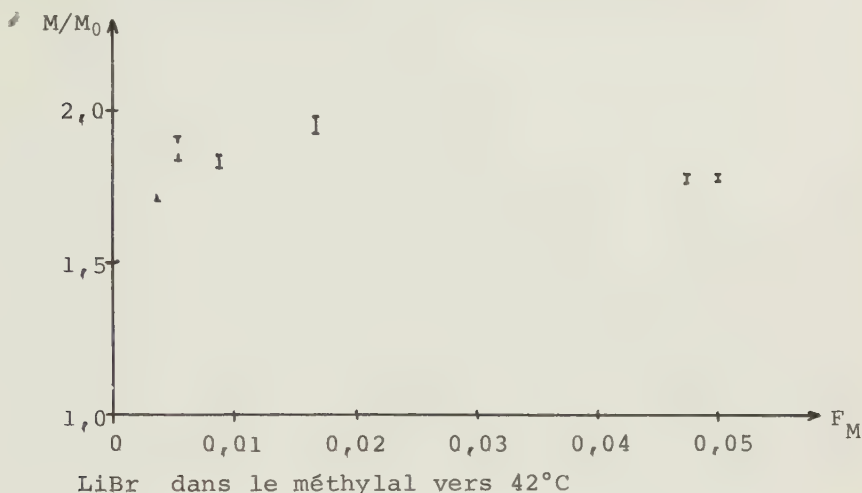
F_M représente la fraction molaire de soluté.



On trouve un état monomère, ce qui correspond bien aux mesures diélectriques faites au laboratoire par J. Bertrand et P. Bonnet.

Un essai sur LiBr dans l'éther vers 34° conduit à un état de polymérisation de l'ordre de 3,8, ce qui est en bon accord avec l'état tétramère établi par M. Chabanel.

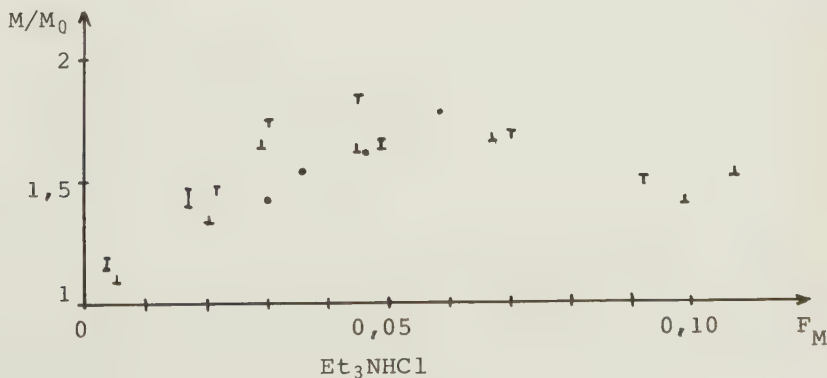
Des mesures ont été faites sur LiBr dans le méthylal:



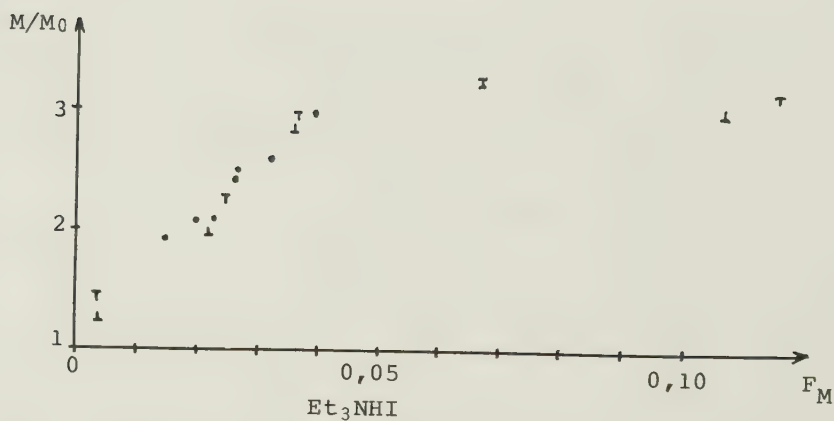
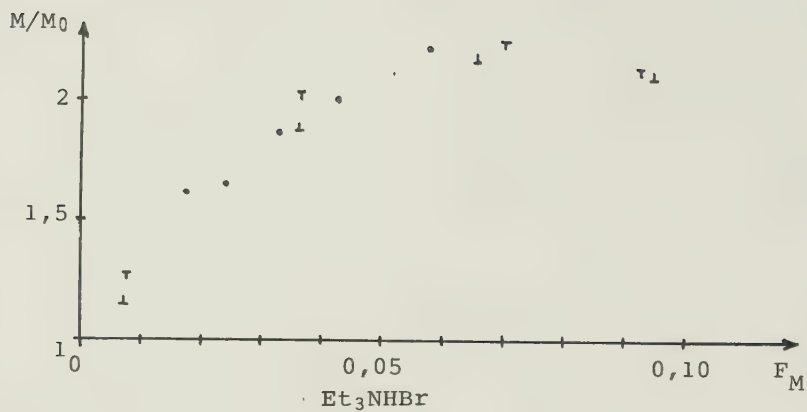
L'état est dimère sauf peut-être aux grandes dilutions. Ceci s'accorde bien au modèle proposé pour expliquer les propriétés diélectriques.

Le fait de trouver des valeurs apparemment un peu faibles aux concentrations élevées peut être attribué à la solvation qui change légèrement la valeur de la fraction molaire du soluté.

Application aux Et_3NHX et aux Et_4NX :

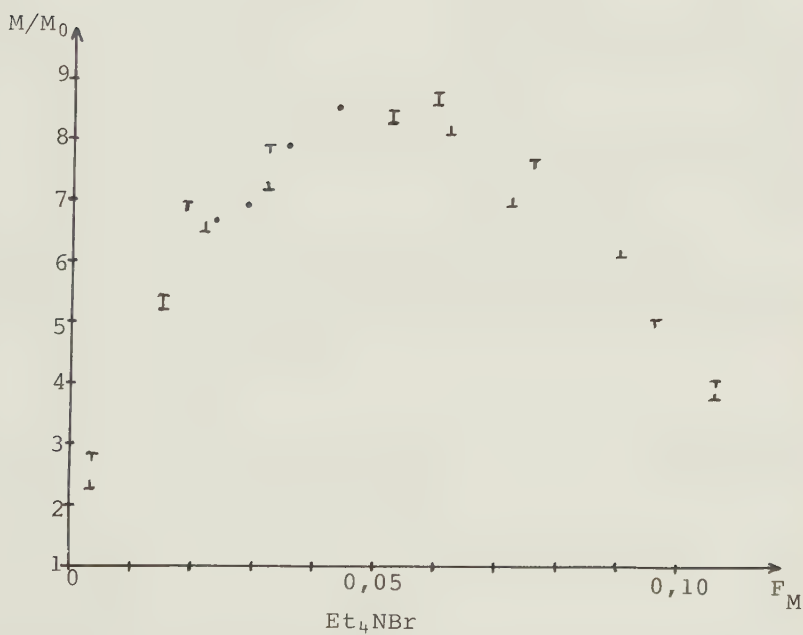
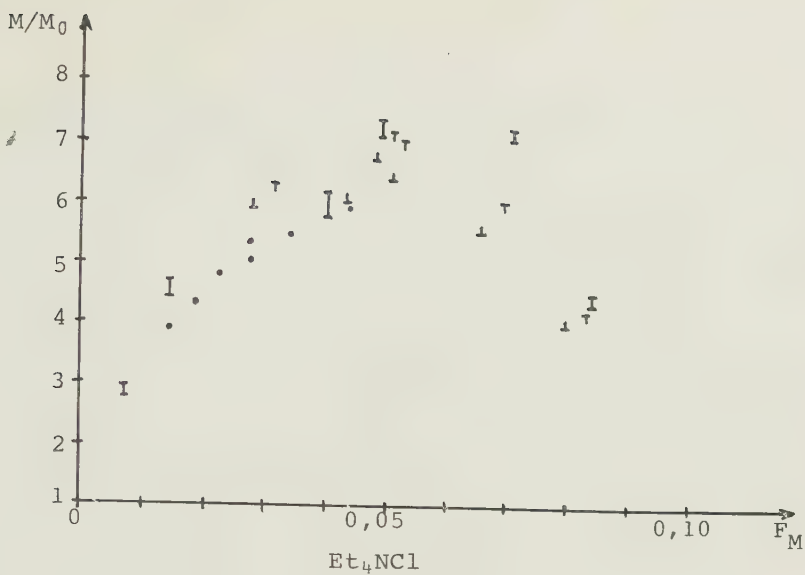


- ▽ points obtenus par distillation isotherme
- points donnés par W.E.S.Turner (ébulliométrie)



Masse molaire apparente des Et_3NHX dans CHCl_3 vers 62°

- ∇ points obtenus par distillation isotherme
- $\bullet$ points donnés par W.E.S.Turner (ébulliométrie)



Masse molaire apparente des Et_4NX dans CHCl_3 vers 62°

τ points obtenus par distillation isotherme
 • points donnés par W.E.S. Turner (ébulliométrie)

Nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de W.E.S. Turner (53). Nous avons aussi comparé nos mesures avec celles obtenues sur un appareil commercial de distillation anisotherme (Vapor Pressure Osmometer Model 302 de Hewlett Packard) : Cet appareil, qui est fait pour travailler sur des solutions diluées, donne des résultats très voisins quand la concentration n'est pas trop élevée, sinon un phénomène de dérive rend les mesures impraticables.

On remarque que les 5 corps étudiés tendent vers l'état monomère quand la concentration tend vers 0. Ceci s'accorde bien avec l'étude de la conductibilité et avec les mesures de moment dipolaire.

Pour les Et_3NHX il semble que l'état d'association tende vers une limite quand la concentration augmente. La légère décroissance quelquefois observée peut être attribuée à la solvation dont il n'a pas été tenu compte pour le calcul.

Mais il n'en est plus de même pour les Et_4NX : Ici l'association est beaucoup plus forte et la décroissance observée aux grandes concentrations ne peut plus s'expliquer par effet de solvation. Ce phénomène n'a pas pu être vérifié par une autre méthode. Il se pourrait qu'en réalité cette décroissance soit due à la non validité de la méthode dans ce cas (il est difficile d'admettre que l'activité d'un agrégat 10 à 20 fois plus gros que CHCl_3 soit assimilable à sa concentration), ou à un phénomène parasite (les agrégats étant plus légers que le solvant et légèrement tensio-actifs pourraient créer une perturbation superficielle quand l'agitation est insuffisante).

En résumé si la forte association est incontestable, la diminution de masse molaire apparente aux fortes concentrations nécessiterait une confirmation.

V - SOLUBILITE

La solubilité des Et_3NHX et des Et_4NX est beaucoup plus grande dans le chloroforme que dans les autres solvants de faible constante diélectrique. Elle est nulle dans les carbures saturés. Nous avons essayé quelques autres solvants de permittivité voisine ou supérieure à celle du chloroforme. Voici les solubilités à 25° exprimées en moles par litre :

Solvants	Et_3NHCl	Et_3NHBr	Et_3NHI	Et_4NCl	Et_4NBr	Et_4NI
Acétate d'éthyle $\epsilon_0 = 5,98$	0	0	0,013	0	0	0
Tétrahydrofuranne $\epsilon_0 \approx 7,4$	0	0	0,03	0	0	0
Trichloroéthylène $\epsilon_0 \approx 3,35$	0,0004	0,0002	réagit	0,0008	0	0
Chloroforme $\epsilon_0 = 4,72$	1,34	1,42	3,36	0,73	1,37	0,012

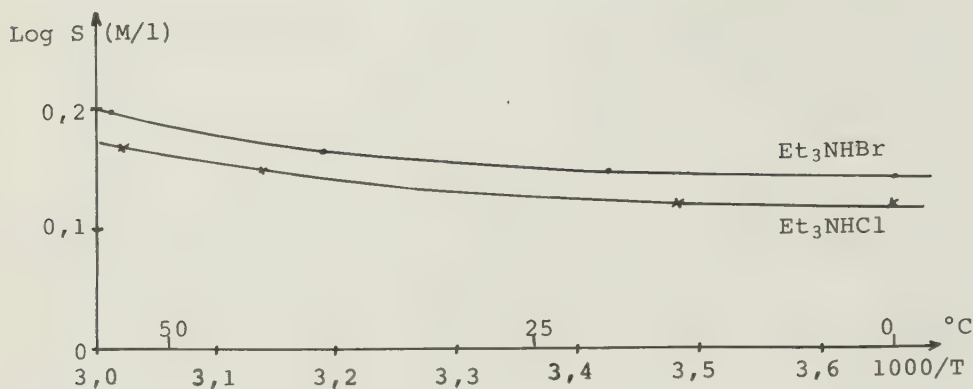
On voit immédiatement que le chloroforme joue un rôle très particulier qui n'est pas lié à sa constante diélectrique. Il donne probablement lieu à un phénomène de solvation spécifique.

Les valeurs obtenues pour Et_3NHI sont entachées d'une certaine erreur car il est difficile d'obtenir un produit totalement exempt d'iode, et la présence d'iode augmente la solubilité. De plus il n'est pas impossible que Et_3NHI réagisse lentement avec CHCl_3 .

Variation avec la température:

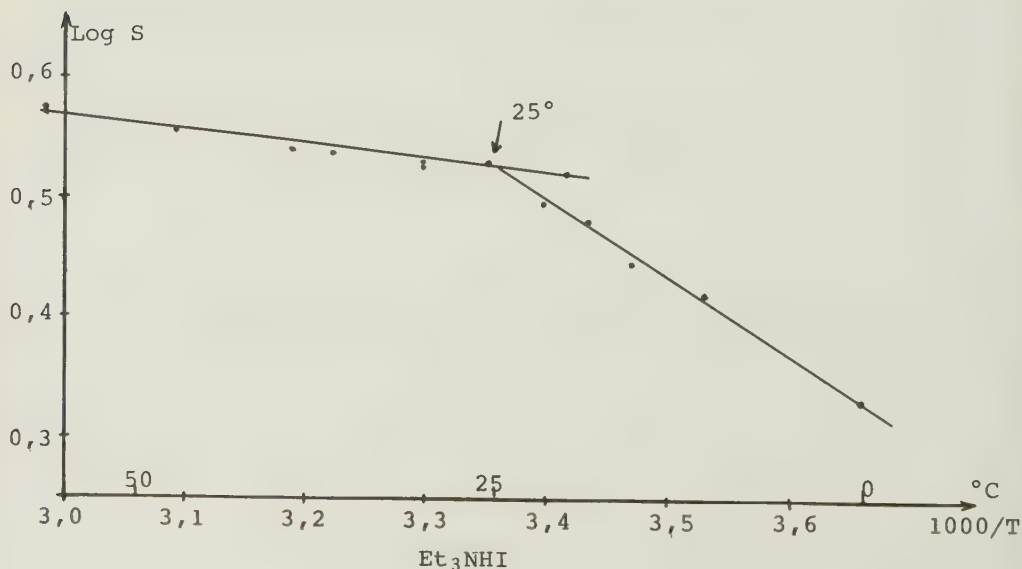
Elle est très différente selon le sel considéré:

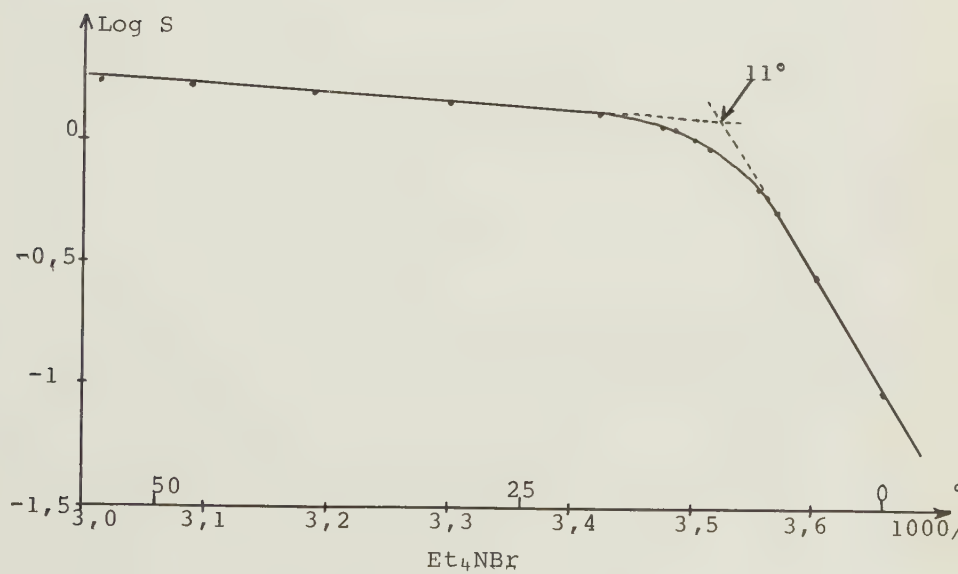
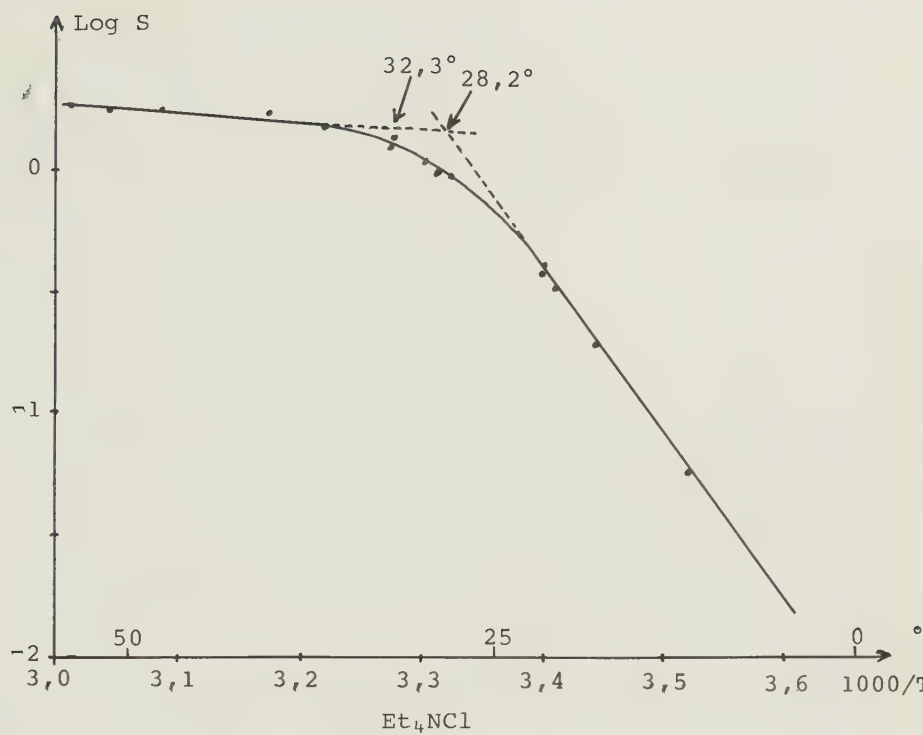
Pour Et_3NHCl et Et_3NHBr la variation est faible entre 0° et 60°C :



S est exprimé en moles par litre
T représente la température Kelvin

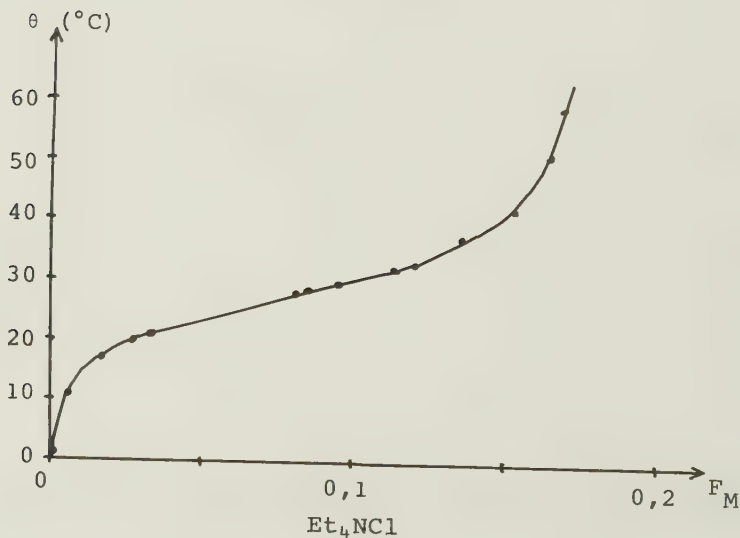
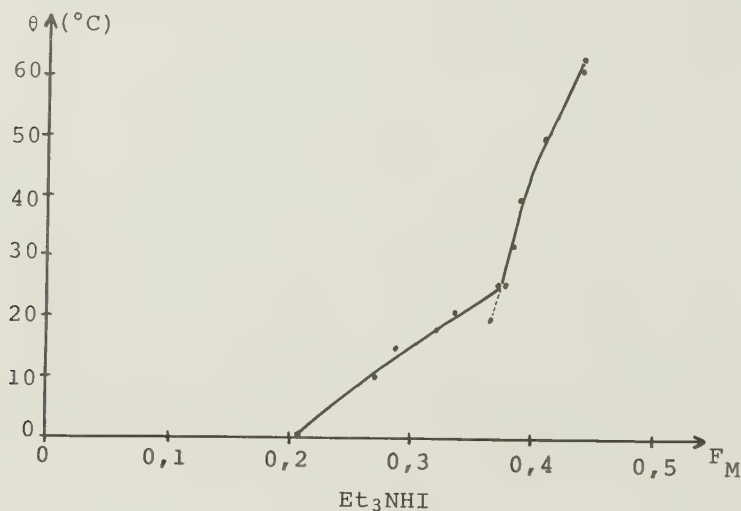
Pour Et₃NHI, Et₄NCl et Et₄NBr la solubilité varie peu au-dessus d'une certaine température de transition tandis qu'au-dessous la variation extrêmement rapide s'accompagne de la précipitation d'un complexe défini.

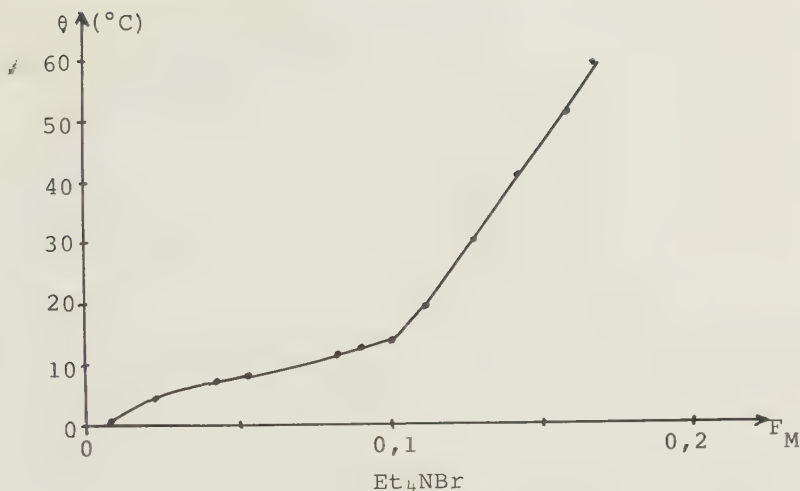




Et_4NI reste très peu soluble quelque soit la température.

Pour les trois halogénures qui donnent lieu à un phénomène particulier nous avons également tracé les diagrammes de cristallisation. Sur les diagrammes ci-après θ représente la température en degrés Celsius et F_M la fraction molaire en halogénure.





On retrouve bien sur ces courbes un changement d'allure du phénomène pour une température de :

$25^{\circ} \pm 1$ pour Et_3NHI
 $29^{\circ} \pm 2$ pour Et_4NCl
 $11^{\circ} \pm 2$ pour Et_4NBr

Si on refroidit légèrement une solution de Et_3NHCl ou de Et_3NHBr , ou une solution de Et_3NHI en restant au-dessus de sa température de transition il précipite l'halogénure pur. Pour Et_3NHI au-dessous de sa température de transition il précipite $\text{Et}_3\text{NHI} \cdot \text{CHCl}_3$.

Dans le cas de Et_4NCl et Et_4NBr au-dessus de leur température de transition on obtient $\text{Et}_4\text{NX} \cdot 2\text{CHCl}_3$ et au-dessous $\text{Et}_4\text{NX} \cdot 4\text{CHCl}_3$. Quand on refroidit une solution saturée on observe fréquemment des retards au changement de phase au voisinage de la température de transition. Ceci est vrai aussi dans le cas de Et_3NHI .

Nous verrons au paragraphe suivant que la stoechiométrie de ces complexes se retrouve sur les isothermes de tension de vapeur.

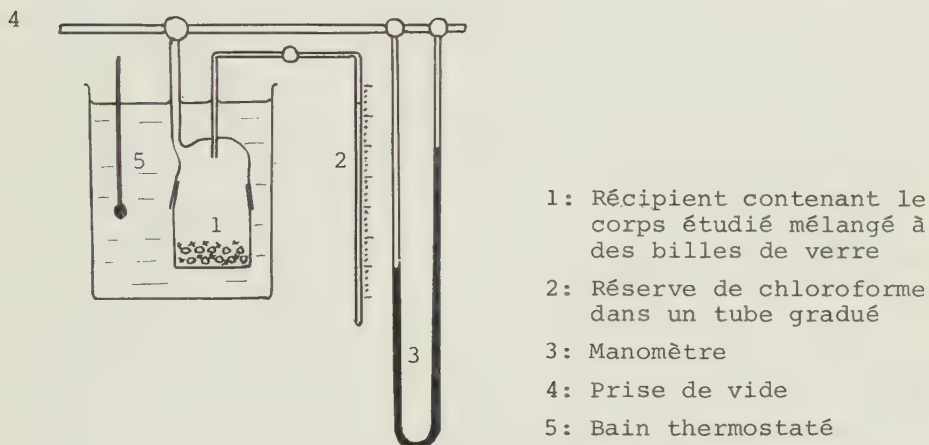
Si au lieu d'exprimer S en moles par litre on l'exprime en fraction molaire du complexe qui précipite et si on admet que la solution contient ce complexe à l'état dissous, il est possible de calculer les enthalpies de cristallisation. Voici les résultats ainsi obtenus sans tenir compte de la polymérisation en solution:

	θ (°C)	$-\Delta H$ (Kc/mole)
Et_3NHI	25	0,9
$\text{Et}_3\text{NHI} \cdot \text{CHCl}_3$	25	5,5
$\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 2\text{CHCl}_3$	29	2,7
$\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 4\text{CHCl}_3$	29	33
$\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 2\text{CHCl}_3$	11	2,3
$\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 4\text{CHCl}_3$	11	≈ 40

Si au lieu de supposer l'halogénure sous forme monomère on fait le calcul en admettant un certain degré d'association, la valeur obtenue pour le ΔH d'un polymère est voisine de celle trouvée pour une molécule isolée. Les ΔH obtenus pour Et_3NHI , $\text{Et}_3\text{NHI} \cdot \text{CHCl}_3$, $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ et $\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 2\text{CHCl}_3$ sont donc vraisemblables si on tient compte de leur état d'association en solution concentrée. Mais les résultats pour $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 4\text{CHCl}_3$ et $\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 4\text{CHCl}_3$ restent invraisemblables. (Une mesure approchée de la chaleur de dissolution de $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 4\text{CHCl}_3$ a donné une valeur inférieure ou égale à 1,5 Kc/mole). Cela laisse penser qu'en solution l'état de solvation serait voisin de 2 à haute température et resterait du même ordre au-dessous de la température de transition. La forte énergie apparemment mise en jeu lors de la cristallisation des complexes à 4 chloroformes correspondrait à la fixation de chloroforme sur l'halogénure. L'inflexion des courbes au voisinage de la transition peut être attribuée à un changement progressif de l'état de polymérisation.

VI — ISOTHERME de TENSION de VAPEUR

Dispositif utilisé:

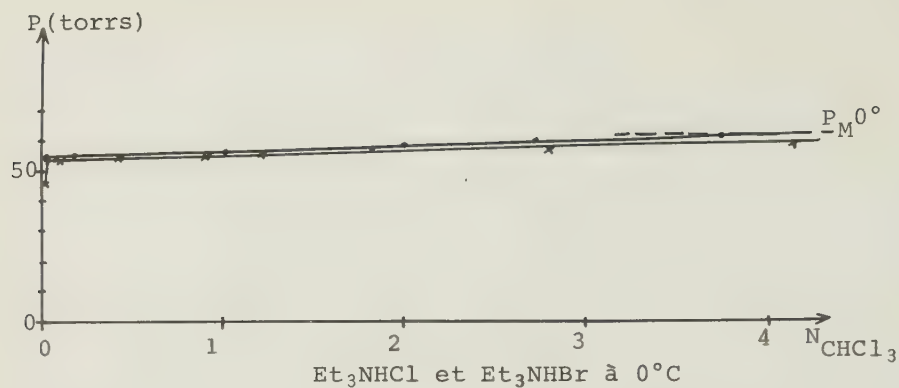


Les mesures sont très délicates, surtout à la température ambiante, car le chloroforme est un excellent solvant des graisses de rodage.

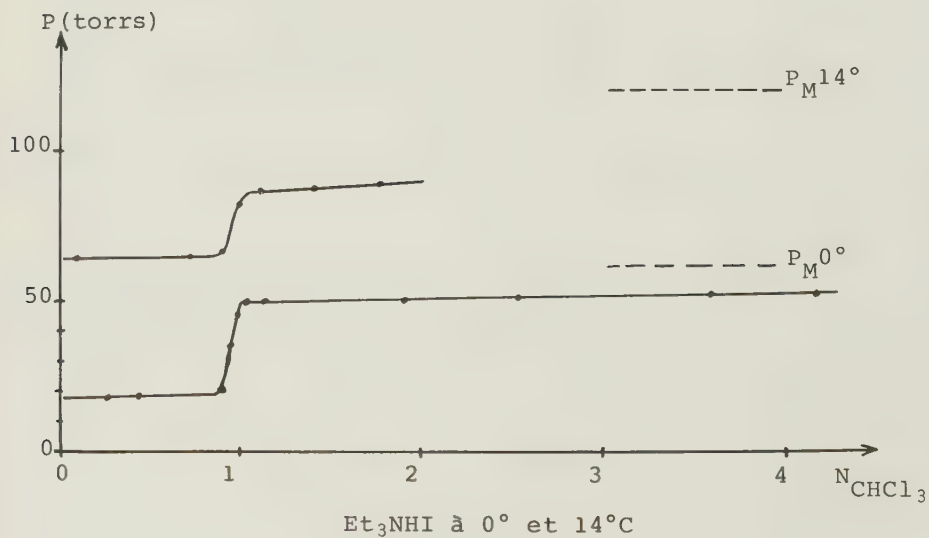
Résultats:

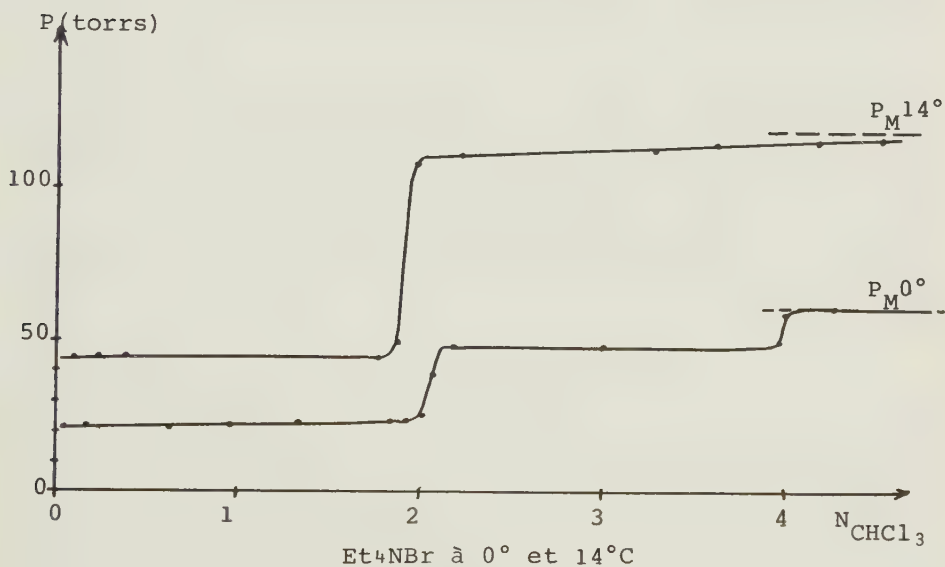
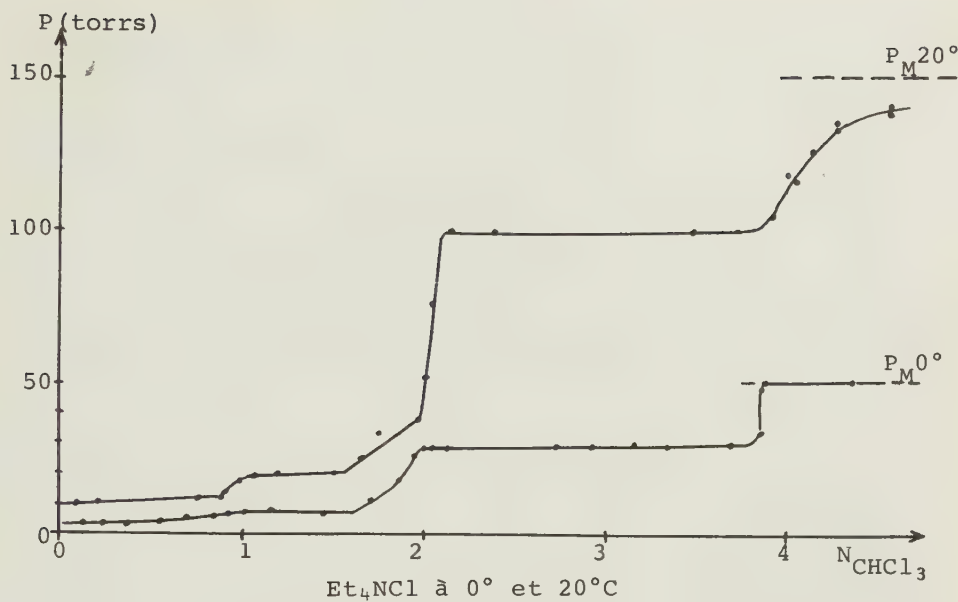
Les figures suivantes donnent la pression en fonction de la quantité de chloroforme ajoutée. En abscisse les valeurs sont exprimées en moles de chloroforme par mole d'halogénure.

P_M représente la pression maximum de vapeur du chloroforme à la température considérée.



Et_4NI donne une courbe voisine des précédentes.





On en déduit que Et_3NHCl , Et_3NHBr et Et_4NI ne donnent aucun complexe défini pour des températures supérieures ou égales à 0° .

On retrouve que :

- Et_3NHI donne un complexe de formule $\text{Et}_3\text{NHI} \cdot \text{CHCl}_3$ qui se décompose vers la température ambiante.
- Et_4NBr donne les 2 complexes $\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 2\text{CHCl}_3$ et $\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 4\text{CHCl}_3$ à 0° , le second se décomposant à la température ambiante
- Et_4NCl donne également les 2 composés $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ et $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 4\text{CHCl}_3$. Mais en plus il apparait le complexe $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot \text{CHCl}_3$ qui est relativement stable et ne se forme pas par refroidissement d'une solution saturée.

En utilisant les courbes de tension de vapeur isotherme nous avons calculé les enthalpies, enthalpies libres et entropies de formation de ces complexes à partir d'halogénure solide et de chloroforme liquide.

	ΔG° (Kc/mole) $\pm 10\%$			ΔS° moyen $0-20^\circ$ cal/M ± 2	ΔH° moyen $0-20^\circ$ Kc/M ± 1
	0°	14°	20°		
$\text{Et}_3\text{NHI} \cdot \text{CHCl}_3$	-0,63	-0,35		-20	-6
$\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 2\text{CHCl}_3$	-1,15	-1,1		- 2	-1,5
$\text{Et}_4\text{NBr} \cdot 4\text{CHCl}_3$	-1,4	-1,2		-12	-5
$\text{Et}_4\text{NCl} \cdot \text{CHCl}_3$	-1,4		-1,5	+ 5 ± 5	≈ 0
$\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 2\text{CHCl}_3$	-2,5		-2,5	0	-2,5
$\text{Et}_4\text{NCl} \cdot 4\text{CHCl}_3$	-3,25		-3,0	-15	-7,5

Ceci confirme l'hypothèse que, dans ces solutions, il y a de fortes interactions par liaison hydrogène entre les halogénures et le chloroforme.

En vue de préciser l'état de solvation nous avons demandé à J-C. André (55) de faire des mesures en spectrométrie infra-rouge.

VII - ETUDE SPECTROMETRIQUE

Etude quantitative dans l'infra-rouge (55) :

Les mesures ont été faites avec du chloroforme deutérié (pour pouvoir distinguer la bande ν_{cd} de $CDCl_3$ de l'absorption des radicaux $-C_2H_5$), sur un appareil "Perkin Elmer" Modèle 221 travaillant en simple faisceau. Les échantillons préparés en boîte à gants sont introduits dans une cellule en chlorure de sodium d'épaisseur environ 0,052mm. La partie des spectres relative à la bande ν_{cd} est donnée en annexe 8.

Le rapport entre le coefficient d'extinction (ϵa) du chloroforme associé à celui (ϵl) du chloroforme libre est obtenu en comparant l'augmentation de la première bande à la diminution de la seconde. Le tableau ci-après rassemble les résultats pour le déplacement δ de la bande associée par rapport à la bande ν_{cd} du chloroforme libre, et les rapports $\epsilon a/\epsilon l$.

	Et_3NHCl	Et_3NHBr	Et_3NHI	Et_4NCl	Et_4NBr
δ (cm ⁻¹)	35	33	32	53	48
$\epsilon a/\epsilon l$	35	≈26	≈26	35	36

Quand la concentration en sel augmente on remarque un léger accroissement de δ (quelques cm⁻¹)

Conclusion:

- Et_3NHCl et Et_3NHBr : L'étude est rendue impossible par variation de la ligne de fond.
- Et_4NCl et Et_4NBr : $\epsilon a/\epsilon l$ est pratiquement indépendant de la concentration ce qui implique que l'association est forte avec le chloroforme et qu'il n'existe pratiquement pas d'halogénure non solvate. Pour Et_4NCl il semble que l'état de solvation soit compris entre 2 et 4 quelque soit la concentration, mais pour Et_4NBr il apparait une légère décroissance: l'état de solvation serait de l'ordre de 4 dans les solutions diluées et voisin de 2 pour les fortes concentrations.

- Et_3NHI : Dans ce cas le rapport ϵ_a/ϵ_l décroît légèrement quand la concentration augmente. Mais ceci peut être attribué à un effet d'échange isotopique entre D et H. Correction faite de ce phénomène ϵ_a/ϵ_l est sensiblement indépendant de la concentration. Si on ne tient pas compte de l'échange isotopique possible on aboutit à un état de solvation de 2 à 3, tandis que si on fait une correction on trouve de 1 à 2 .

Ces valeurs sont en bon accord avec les diagrammes de cristallisation.

Etude qualitative dans le proche ultra-violet:

Quelques spectres ont été tracés sur un spectromètre Beckman pour Et_3NHI , Et_3NHBr et Et_4NBr . Dans tous les cas nous avons observé sur les solutions très diluées une bande vers 240 à 250 μ . Quand la concentration augmente cette bande s'élargit en se rapprochant du visible, ce qui explique que les solutions concentrées ont une couleur jaune ou brune. Ce glissement de la bande d'absorption est continu sans l'apparition d'un nouveau pic défini, ce qui pourrait indiquer que la structure des solutions varie progressivement avec la concentration. Ceci est à rapprocher des mesures de masses molaires et de conductivité.

VIII - HYPOTHESES de STRUCTURE des SOLUTIONS

de Et₃NHX et Et₄NX dans le CHLOROFORME

A grande dilution les six halogénures étudiés existent sous forme monomère très polaire ($\mu \approx 11D$ pour Et₃NHX et $\mu \approx 15D$ pour Et₄NX).

Une différence essentielle entre les Et₃NHX et les Et₄NX est que les premiers sont liés par une forte liaison hydrogène interne alors que les autres sont purement ioniques. C'est ce qui explique la différence des moments dipolaires et le fait que les Et₃NHX ont moins tendance à s'associer que les Et₄NX.

Les Et₃NHX sont très solubles dans le chloroforme car le solide, constitué par un empilement hexagonal de molécules, a une faible énergie de cohésion (47). Et₃NHI est plus soluble que Et₃NHCl et Et₃NHBr car, comme la maille est plus grande, la cohésion est plus faible. De plus il donne un composé plus stable avec le chloroforme, ce qui pourrait être attribué au fait que la molécule peut s'insérer dans les trous du réseau Et₃NHI.

Les Et₄NX, qui à l'état solide donnent des réseaux ioniques à énergie réticulaire plus forte, ne se dissolvent que dans la mesure où la solvation est suffisante. L'énergie de solvation sur I⁻ est insuffisante. Par contre Et₄NCl et Et₄NBr peuvent fixer 2 à 4 CHCl₃. Les complexes obtenus ont tendance à cristalliser mais leur énergie réticulaire est faible et une petite augmentation de température suffit à les faire passer en solution.

Dans tous les cas la conduction doit être attribuée à la formation d'ions multiples; Les agrégats s'ionisent plus facilement que les monomères, la conductivité augmente avec l'état d'association. On peut rapprocher les courbes de conductivités de celles de masses molaires.

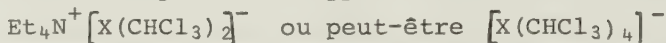
Pour Et₃NHCl dont le degré d'association apparent ne dépasse pas 2 il se forme probablement un dimère susceptible de s'ioniser :



le monomère, le dimère et surtout l'ion chlorure étant solvatés par le chloroforme.

Dans le cas de Et_3NHBr et Et_3NHI le phénomène serait analogue, mais l'agrégation plus forte du fait que la solvata-tion est moins énergétique (le déplacement en infra-rouge dé-croît du chlore à l'iode). On peut envisager une agrégation non/seulement cationique mais aussi anionique, surtout dans le cas de l'iodure. Ces agrégats pourraient aller jusqu'à l'hexa-mère. (Hypothèse venant de la structure hexagonale de ces sels cristallisés.

Quant à Et_4NCl et Et_4NBr l'existence de complexes et les diagrammes de cristallisation permettent d'envisager la formation d'ions complexes de type :



à grande dilution. Ces ions formeraient par attraction élec-trostatique des agrégats en équilibre de dissociation. La taille de ces agrégats dépendrait de la concentration, l'io-nisation étant d'autant plus facile que la charge est répar-tie dans un plus grand volume.

Mais on reste ici dans le domaine de l'hypothèse.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

=====

Les mesures diélectriques en hyperfréquences semblent un bon moyen d'investigation pour l'étude de la formation de complexes en solution, car, par un choix convenable de la fréquence de mesure par rapport aux fréquences critiques des espèces en présence, on peut rendre le phénomène plus visible. On obtient ainsi une nouvelle méthode de calcul des constantes d'association. La détermination des temps de relaxation des complexes présente un intérêt théorique certain.

L'étude des changements de volume lors d'un mélange de deux liquides permet aussi, de façon sommaire mais très simple, de se rendre compte de la formation de complexes. Dans le cas des solutions non associées il est intéressant de trouver un lien théorique entre les volumes d'excès et l'énergie de cohésion moléculaire, qui peut être évaluée en fonction des grandeurs diélectriques du système.

Les solutions organiques sont souvent de structure complexe, comme le montre le comportement des halogénures de triéthyl- et de tétraéthylammonium dans le chloroforme. A la fois moléculaires à grande dilution, ioniques et susceptibles de donner des agrégats plus ou moins gros à plus forte concentration, ces solutions nous ont amené à mettre en oeuvre des méthodes variées à cause de leur caractère bien particulier: Le chloroforme n'ayant pas une permittivité suffisante pour dissocier les molécules permet néanmoins la formation d'agrégats ioniques.

On peut dire que les solutions organiques sont chacune un cas particulier et leur étude peut conduire à envisager des moyens d'investigation très divers. Mais les résultats sont en général interprétables à partir des propriétés moléculaires des constituants.

A N N E X E S

=====

A N N E X E 1

CHOIX DE LA VALEUR DE ϵ_{∞}

De nombreuses tentatives ont été faites mais aucune n'est pleinement satisfaisante.

1 : Une approximation usuelle consiste à assimiler ϵ_{∞} au carré de l'indice de réfraction mesuré dans le visible. Cette valeur est quelquefois très satisfaisante mais elle suppose que les bandes d'absorption dans l'infrarouge n'introduisent pas de changement d'indice, et qu'il n'y a aucun phénomène diélectrique entre la relaxation dipolaire et la polarisabilité électronique. Ce n'est pas toujours le cas (effet inertiel par exemple).

2 : La méthode la plus classique pour obtenir ϵ_{∞} consiste à faire des mesures de permittivité à différentes fréquences et à construire la courbe ϵ'' vs ϵ' . L'extrapolation donne ϵ_{∞} . Mais les phénomènes qui apparaissent quelquefois aux fréquences élevées peuvent changer l'allure de la courbe, et la valeur obtenue ne permet pas toujours une bonne représentation du début de la relaxation dipolaire. Pour palier cet inconvénient on extrapole par un arc de cercle le début de la courbe où la relaxation dipolaire est le phénomène essentiel.

3 : Nous avons essayé une méthode de calcul en utilisant d'une part ϵ_0 et d'autre part ϵ' et ϵ'' mesurés à une seule fréquence. Fatuzzo et Mason (56) puis J. Barriol (10) ont établi la relation:

$$\frac{\epsilon_0 (\epsilon^* - \epsilon_{\infty}) (2\epsilon^* + 1)}{\epsilon^* (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) (2\epsilon_0 + 1)} = \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

En séparant la partie réelle on obtient l'égalité:

$$\frac{\epsilon_0 (2\epsilon_{\infty} + 1)}{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) (2\epsilon_0 + 1)} = \frac{\epsilon_{\infty} (\epsilon' - \epsilon_{\infty})}{(\epsilon' - \epsilon_{\infty})^2 + \epsilon''^2} + \frac{2\epsilon' + 1}{(2\epsilon' + 1) + 4\epsilon''^2}$$

Connaissant ϵ_0 , ϵ' et ϵ'' un calcul itératif conduit à ϵ_{∞} .

La valeur obtenue est parfois satisfaisante (2,22 pour le chloroforme à 20°) mais il y a quelquefois divergence ou obtention d'une valeur aberrante. Cette méthode revient à peu près à tracer un cercle centré sur l'axe et passant par 2 points. Nous l'avons abandonnée.

4 : Il est possible de calculer ϵ_∞ pour un corps pur ou dissous dans un solvant apolaire connaissant son moment dipolaire : Reprenons les expressions :

$$P' = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 2)^2} \left[2(\epsilon' - \epsilon_\infty) + 1 - \frac{\epsilon' \epsilon_\infty}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right] = \frac{N}{D} \frac{\mu^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$P'' = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 2)^2} \epsilon'' \left[2 + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right] = \frac{N}{D} \frac{\omega \tau \mu^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$P''/P' = \omega \tau$$

d'où :

$$P' \left[1 + \left(\frac{P''}{P'} \right)^2 \right] = \frac{N}{D} \mu^2$$

Connaissant $\epsilon_0, \epsilon', \epsilon''$ et ϵ_∞ on peut calculer μ . Inversement la connaissance de $\epsilon_0, \epsilon', \epsilon''$ et μ permet d'obtenir ϵ_∞ par un calcul itératif. Ceci suppose que l'on puisse déterminer μ par une méthode non diélectrique, par exemple que l'on puisse confondre les valeurs de μ à l'état gazeux et en solution. Il faut par ailleurs que les mesures de ϵ' et ϵ'' soient suffisamment précises.

5 : Récemment Mme M. Boyer (57) a mis au point une méthode qui permet de calculer ϵ_∞ à partir d'incréments de liaison. La concordance est généralement bonne, mais l'utilisation n'est possible que pour les liquides de formule relativement simple.

6 : Dans le cas des mélanges nous avons généralement obtenu ϵ_∞ par interpolation en utilisant la formule :

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = V_1 \left(\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right)_1 + V_2 \left(\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right)_2$$

V_1 et V_2 étant les fractions volumiques des 2 constituants.

A N N E X E 2

COMPARAISON DES FORMULES PROPOSEES PAR

J.BARRIOL et J.L.RIVAIL

La formule proposée par J.Barriol :

$$\frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + 1)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon^*(n^2 + 2)^2(2\varepsilon_0 + 1)} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

conduit aux 2 expressions :

$$P' = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{(2\varepsilon_0 + 1)(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \left[2(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) + 1 - \frac{\varepsilon' \varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right] = \frac{N}{D} \cdot \frac{\mu^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$P'' = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{(2\varepsilon_0 + 1)(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \varepsilon'' \left(2 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) = \frac{N}{D} \cdot \frac{\mu^2 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Celle de J.L.Rivail :

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon^* + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon^*(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)} = \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

adjointe à celle d'Onsager, donne de la même façon :

$$P'_1 = \frac{1}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} \left[2\varepsilon' - \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon' \varepsilon_\infty^2}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right] = \frac{N}{D} \cdot \frac{\mu^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$P''_1 = \frac{1}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \varepsilon'' \left(2 + \frac{\varepsilon_\infty^2}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) = \frac{N}{D} \cdot \frac{\mu^2 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Ces expressions ont l'avantage de ne pas faire intervenir ε_0 et leur valeur est très voisine de celle des précédentes.
Voici 2 exemples :

Ether dibutylique dans CCl_4 à 20° et 9,29 GHz :

% vol. de Bu_2O	ϵ_0	ϵ_∞	ϵ'	ϵ''	$P' \times 10$	$P_1 \times 10$	$P'' \times 10$	$P_1'' \times 10$
12,5	2,349	2,203	2,315	0,053	0,187	0,187	0,087	0,087
25,0	2,456	2,166	2,390	0,103	0,374	0,377	0,170	0,168
50,0	2,674	2,095	2,532	0,209	0,735	0,743	0,340	0,335
75,0	2,890	2,026	2,677	0,317	1,105	1,120	0,513	0,501
100,0	3,099	1,960	2,814	0,421	1,465	1,488	0,682	0,664

Ether di-isopropylique dans CCl_4 à 20° et 9,29 GHz :

% vol. d'éth.	ϵ_0	ϵ_∞	ϵ'	ϵ''	$P' \times 10$	$P_1 \times 10$	$P'' \times 10$	$P_1'' \times 10$
12,5	2,431	2,246	2,369	0,096	0,202	0,204	0,155	0,154
25,0	2,630	2,254	2,518	0,192	0,424	0,429	0,299	0,296
50,0	3,048	2,269	2,816	0,372	0,842	0,859	0,548	0,538
75,0	3,496	2,283	3,144	0,564	1,277	1,308	0,794	0,772
100,0	3,972	2,298	3,510	0,754	1,734	1,777	1,019	0,984

A N N E X E 3

ADDITIVITE des POLARISATIONS COMPLEXES en HYPERFREQUENCES

La relation généralisant la formule d'Onsager dans le cas d'un champ sinusoïdal (10) soit:

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + 1)}{\epsilon^*(\epsilon_\infty + 2)} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \frac{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_\infty + 2)}{(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)(1 + j\omega\tau)}$$

(Dans cette annexe N représente le nombre de molécule par unité de volume)
a été établie dans le cas d'un corps pur possédant un seul temps de relaxation. Il est possible de l'étendre au cas d'une solution dont les différents constituants de moment μ_i ont une relaxation régie par un temps τ_i bien déterminé. Le calcul se déroule comme dans le cas statique (58)*, la seule différence résidant dans l'évaluation de μ_i , où $\mu_i^2/(1+j\omega\tau_i)$ doit être substitué à μ_i^2 . Mais comme le calcul est d'une certaine complexité et qu'il a été peu détaillé nous reprenons ici les principales étapes de la démonstration :

Nous partons de la relation classique (59) liant la permittivité statique à la composition d'un mélange :

$$\frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)}{3\epsilon_0} = \sum_i \frac{4\pi N_i}{1 - g_i \alpha_i} \left[\alpha_i + \frac{\mu_i^2}{3kT(1 - g_i \alpha_i)} \right]$$

avec :

$$g_i = \frac{2(\epsilon_0 - 1)}{(2\epsilon_0 + 1)a_i^3}$$

* Dans cet article il faut noter que les auteurs utilisent le système MKSA et non CGS comme dans la référence (10). Donc ϵ_0 correspond à la permittivité du vide et non à la constante diélectrique relative à fréquence nulle. Par ailleurs il y a une erreur d'impression en haut de la page 2832 : il faut lire :

$$g_i' \alpha_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(n^2 - 1)\alpha_i}{(2n^2 + 1)a_i^3} \quad \text{à la place de} \quad g_i' \alpha_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(n^2 - 1)\alpha_i}{2(n^2 + 1)a_i^3}$$

En hyperfréquences cette relation devient :

$$\frac{(\epsilon^*-1)(2\epsilon^*+1)}{3\epsilon^*} = \sum_i \frac{4\pi N_i}{1-g_i\alpha_i} \left[\alpha_i + \frac{\mu_i^2}{3kT(1-g_i\alpha_i)(1+j\omega\tau_i)} \right] \quad (I)$$

Pour des fréquences très supérieures à la fréquence critique $\epsilon^* = \epsilon_\infty$ et le terme en μ_i^2 disparaît :

$$\frac{(\epsilon_\infty-1)(2\epsilon_\infty+1)}{3\epsilon_\infty} = \sum_i \frac{4\pi N_i \alpha_i}{1-g_{\infty i} \alpha_i} \quad (II)$$

avec :

$$g_{\infty i} = \frac{2(\epsilon_\infty-1)}{(2\epsilon_\infty+1)\alpha_i^3}$$

Ceci doit être compatible avec la relation de Lorenz-Lorentz

$$\frac{\epsilon_\infty-1}{\epsilon_\infty+2} = \sum_i \frac{4\pi}{3} N_i \alpha_i \quad (III)$$

La combinaison de (II) et (III) donne :

$$1-g_{\infty i} \alpha_i = \frac{9\epsilon_\infty}{(2\epsilon_\infty+1)(\epsilon_\infty+2)}$$

c'est à dire que $g_{\infty i} \alpha_i$ est le même pour tous les constituants du mélange.

D'où, en comparant l'expression de $g_{\infty i}$, la condition :

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_i^3} = \frac{\epsilon_\infty-1}{\epsilon_\infty+2}$$

On en déduit :

$$1-g_i \alpha_i = \frac{3(2\epsilon^*+\epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty+2)(2\epsilon^*+1)}$$

La relation (I) prend donc la forme :

$$\frac{(\epsilon^*-1)(2\epsilon^*+1)}{3\epsilon^*} \frac{3(2\epsilon^*+\epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty+2)(2\epsilon^*+1)} = \sum_i 4\pi N_i \alpha_i + \sum_i \frac{4\pi N_i \mu_i^2}{3kT(1-g_i \alpha_i)(1+j\omega\tau_i)}$$

$$\frac{(\epsilon^*-1)(2\epsilon^*+\epsilon_\infty)}{\epsilon^*(\epsilon_\infty+2)} - 3 \frac{\epsilon_\infty-1}{\epsilon_\infty+2} = \sum_i \frac{4\pi N_i \mu_i^2}{3kT(1-g_i \alpha_i)(1+j\omega\tau_i)}$$

La théorie du rotateur montre que seuls les états où le

dipôle est peu mobile apportent une contribution notable à la polarisation d'orientation. Nous calculons donc g_i du terme en μ_i^2 en utilisant $\epsilon_0(10)$. D'où :

$$\frac{(2\epsilon^*+1)(\epsilon^*-\epsilon_\infty)}{\epsilon^*(\epsilon_\infty+2)} = \frac{4\pi}{9kT} \frac{(\epsilon_\infty+2)(2\epsilon_0+1)}{(2\epsilon_0+\epsilon_\infty)} \sum_i \frac{N_i \mu_i^2}{1+j\omega\tau_i}$$

En remplaçant ϵ^* par $\epsilon'-j\epsilon''$ et en séparant les parties réelle et imaginaire on aboutit à l'additivité des quantités P' et P'' par rapport au nombre de moles des constituants polaires par unité de volume du mélange.

L'utilisation de la relation précédente ne présente d'intérêt que si les temps de relaxation τ_i des différents constituants demeurent constants quelle que soit la composition du mélange. Ce point peut être justifié en reprenant l'analyse détaillée du processus de relaxation à partir de l'équation du mouvement du dipôle, faisant intervenir la constante d'amortissement B (42) et utilisant le modèle d'Onsager. On est ainsi ramené pour chacun des constituants à écrire :

$$B_i = 2\tau_i \cdot kT$$

Il en résulte que dans la mesure où le coefficient B_i n'est pas modifié par la variation de composition, le temps τ_i peut être considéré comme constant.

Un tel calcul ignore donc les corrections type relation de Powles qui établiraient une dépendance entre τ_i et la permittivité du milieu.

A N N E X E 4

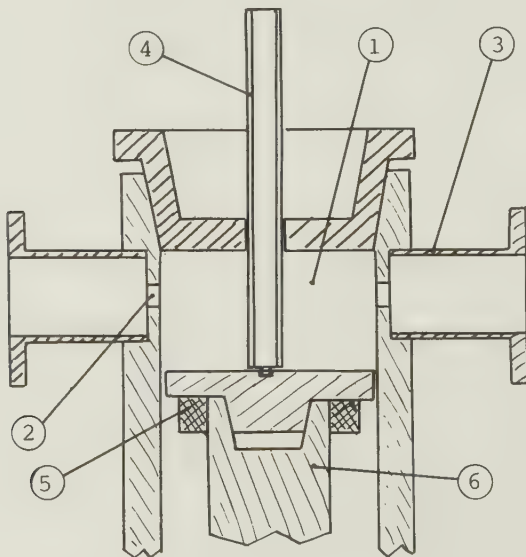
MESURE des PERMITTIVITES DIELECTRIQUES en HYPERFREQUENCES

par METHODE de CAVITE RESONNANTE

(14 et 15)

Principe:

Il consiste à compenser la variation de fréquence de résonnance qu'entraîne l'introduction d'un diélectrique dans une cavité résonnante par la modification de sa longueur au moyen d'un piston mu par une vis micrométrique. Dans le dispositif utilisé la cavité cylindrique est montée en transmission; la substance est contenue dans un tube de quartz centré sur son axe.



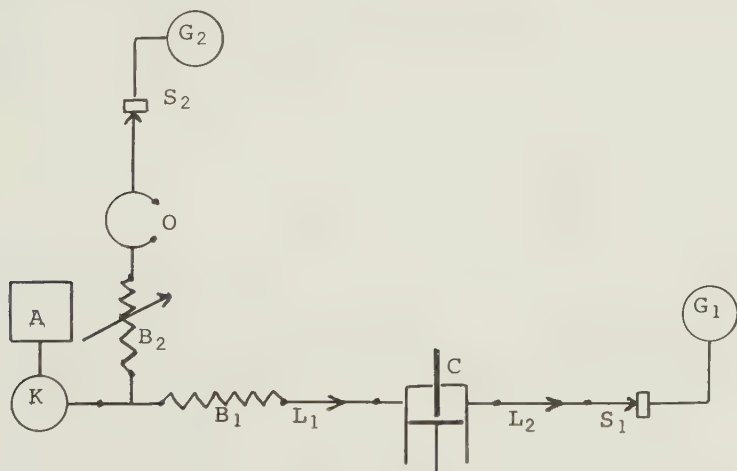
- 1 Cavité
- 2 Trou de couplage
- 3 Guide d'ondes
- 4 Tube porte échantillon
- 5 Anneau absorbant les résonnances parasites
- 6 Piston mobile

A la résonnance on suppose que le champ est donné par la juxtaposition de trois modes $TE_{0,1,n}$ correspondant aux trois milieux diélectriques air, tube, échantillon. Le calcul n'impose aucune hypothèse sur les caractéristiques du tube, si ce n'est qu'il ait une faible absorption. La résolution mathématique est assez longue et la principale étape est la résolution d'une équation de la forme :

$$\frac{J_1(x)}{x \cdot J_0(x)} = A$$

dans laquelle J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre 0 et 1 . Ce calcul a été programmé en ALGOL sur CAE et en FORTRAN sur IBM 1130 .

S h ma de montage :



A	Alimentation stabilisée	C	Cavité
$B_1 B_2$	Atténuateurs	K	Klystron
$L_1 L_2$	Lignes unidirectionnelles	O	Ondem�tre
$S_1 S_2$	Cristaux détecteurs	$G_1 G_2$	Galvanom�tres

Discussion et précision:

L'incertitude sur les caractéristiques géométriques du tube et de la cavité entraîne une erreur systématique de plusieurs %. De même une approximation de 1% sur la permittivité du quartz conduit à un écart de l'ordre de 2% sur l'échantillon. Mais ces sources d'erreurs peuvent être très atténuées en procédant à un étalonnage avec des diélectriques connus. Ceci ne diminue pas la sensibilité de l'appareil, et nous l'avons surtout utilisé pour des mesures relatives sur des solutions diluées. Par ailleurs cette technique ne peut être utilisée que si $\epsilon''/\epsilon' < 0,1$ (sinon les approximations de calcul sont mauvaises), et si l'absorption n'est pas trop forte (sinon la résonance est trop amortie). Quand cela est possible il y a intérêt à travailler sur les modes TE_{012} ou TE_{013} plutôt que sur le mode TE_{011} , et à utiliser un tube de diamètre approprié aux pertes de l'échantillon. Avec les tubes à notre disposition nous pouvons effectuer des mesures jusqu'à des valeurs de ϵ'' voisines de 1.

Finalement on peut espérer mesurer ϵ' avec une précision de l'ordre de 2% et une sensibilité d'environ 0,5%. ϵ'' est évalué à $\pm 5\%$, la sensibilité étant de l'ordre de 1% (si la valeur de ϵ'' n'est pas trop élevée). Cette technique convient donc mieux à tracer des courbes d'écart sur des solutions de différentes concentrations, qu'à faire des mesures absolues.

A N N E X E 5

CALCUL de l'ENERGIE de DISPERSION



Soit une molécule (a) de moment dipolaire fluctuant μ et de polarisabilité α . Elle est située à la distance r d'une autre molécule (b) sans moment dipolaire, mais de même polarisabilité.

(a) crée en (b) le champ :

$$\vec{E}_2 = -\frac{\vec{\mu}}{r^3} + \frac{3\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} \quad (I)$$

Il en résulte que (b) prend le moment dipolaire:

$$\vec{\mu}_2 = \alpha \vec{E}_2$$

Ce moment induit crée en (a) le champ :

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= -\frac{\vec{\mu}_2}{r^3} + 3\frac{\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} \\ \vec{E}_1 &= -\frac{\alpha \vec{E}_2}{r^3} + 3\alpha \frac{\vec{E}_2 \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} \end{aligned}$$

On forme le produit:

$$\vec{E}_1 \cdot \vec{\mu} = -\frac{\alpha}{r^3} (\vec{E}_2 \cdot \mu) + \frac{3\alpha}{r^5} (\vec{E}_2 \cdot \vec{r}) (\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \quad (II)$$

La relation (I) permet de calculer $\vec{E}_2 \cdot \vec{r}$. En remplaçant dans (II) on obtient :

$$\vec{E}_1 \cdot \vec{\mu} = \alpha \left[\frac{\mu^2}{r^6} + 3 \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r})^2}{r^8} \right]$$

$\bar{\mu}$ représentant la valeur moyenne de μ sur toutes les orientations.

La valeur moyenne de $(\vec{\mu} \cdot \vec{r})^2$ est égale à $1/3 \bar{\mu}^2 r^2$

Donc :

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{\mu} \rangle = 2\alpha \frac{\bar{\mu}^2}{r^6}$$

$$\text{Or : } \bar{\mu}^2 = \frac{3}{2} \alpha \Delta E \quad (\text{III})$$

si ΔE représente l'énergie de la transposition permise supposée unique (60) . Donc :

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{\mu} \rangle = 3 \frac{\alpha^2}{r^6} \Delta E \quad (\text{IV})$$

Par ailleurs le calcul quantique de l'énergie d'interaction (60) du couple (a) (b) conduit à la valeur :

$$W_L = - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} \Delta E \quad (\text{V})$$

ce qui correspond à l'énergie $-\frac{3}{8} \frac{\alpha^2}{r^6} \Delta E$ par molécule

Par comparaison de (IV) et (V) on est amené à prendre comme énergie d'interaction, ramenée à une molécule :

$$W_D = - \frac{1}{8} \langle \vec{E}_1 \cdot \vec{\mu} \rangle$$

En phase liquide le dipôle fluctuant μ est plongé dans un milieu diélectrique et il subit le champ de réaction:

$$\vec{R} = g\vec{\mu}$$

$$\text{Donc : } W_D = - \frac{1}{8} \langle \vec{\mu} \cdot \vec{R} \rangle = - \frac{1}{8} g \bar{\mu}^2 = - \frac{3}{16} g \alpha \Delta E$$

En reprenant la relation (III)

$$g = \frac{2}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad \text{et} \quad \alpha = a^3 \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

$$\text{on obtient : } W_D = - \frac{3}{8} \frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \Delta E \quad (\text{VI})$$

Remarque :

Dans le cas particulier d'un milieu infiniment dilué on retrouve la même valeur de l'énergie qu'en partant de la loi d'interaction de 2 molécules

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad \text{et} \quad n^2-1 = \frac{\alpha}{a^3} (n^2+2)$$

En remplaçant dans (VI) il vient :

$$W_D = - \frac{\pi}{2} \frac{N\alpha^2}{a^3} \frac{n^2+2}{2n^2+1} \Delta E$$

Si le milieu est infiniment dilué $n \rightarrow 1$ donc

$$W_D \rightarrow - \frac{\pi}{2} \frac{N\alpha^2}{a^3} \Delta E$$

Par ailleurs l'énergie d'une molécule par rapport à son entourage est obtenue en intégrant sur toutes les autres molécules la valeur donnée par la relation (V) .

$$W_{\text{total}} = \int_a^{\infty} W_L \cdot 4\pi N r^2 \cdot dr$$

$$= -3\pi N \alpha^2 \Delta E \int_a^{\infty} \frac{dr}{r^4}$$

$$= - \frac{\pi N \alpha^2}{a^3} \Delta E$$

L'énergie ramenée à une molécule est donc :

$$W_D = - \frac{\pi}{2} \frac{N \alpha^2}{a^3} \Delta E$$

A N N E X E 6

CALCUL de VOLUMES d'EXCES

CAS d'un LIQUIDE POLAIRE DISSOUS dans un LIQUIDE APOLAIRE

Chloroforme-Heptane 20° C

	μ (D)	$\beta \times 10^{10}$ (CGS)	I (ev)
Heptane		1,37	10,35
Chloroforme	1,1		11,42

Mesures faites au laboratoire

frac.mol/ de CHCl_3	n^2	ϵ_0	V cm^3/mol	ΔV exp.	ΔV calculé (cm^3/mole)		
					$r=3$		$r=4$
0,18585	1,9383	2,131	134,246	+0,252	ΔV_μ	0,056	0,091
					ΔV_D	0,308	0,493
					ΔV	+0,364	+0,584
0,31345	1,9530	2,353	125,785	+0,398	ΔV_μ	0,083	0,132
					ΔV_D	0,440	0,707
					ΔV	+0,523	+0,839
0,54902	1,9847	2,857	110,164	+0,492	ΔV_μ	0,099	0,159
					ΔV_D	0,568	0,908
					ΔV	+0,667	+1,067
0,73254	2,0178	3,438	97,994	+0,397	ΔV_μ	0,083	0,133
					ΔV_D	0,518	0,829
					ΔV	+0,601	+0,962
0,87958	2,0535	4,090	88,244	+0,238	ΔV_μ	0,048	0,076
					ΔV_D	0,317	0,508
					ΔV	+0,365	+0,584

Trichloroéthylène-Heptane 20°C

Pour le trichloroéthylène $\mu=0,90$ D $I=9,47$ ev

Les mesures ont été faites au laboratoire

frac.mol. de C_2HCl_3	n^2	ϵ_0	ΔV exp. $cm^3/mole$	ΔV calculé (cm^3/m)		
					r=3	r=4
0,6200	2,0509	2,603	+0,085	ΔV_{μ}	0,057	0,091
				ΔV_D	0,408	0,653
				ΔV	+0,46	+0,74
0,8304	2,1170	2,992	+0,05	ΔV_{μ}	0,038	0,061
				ΔV_D	0,268	0,429
				ΔV	+0,30	+0,49

Dans les 2 cas l'évaluation de ΔV_{μ} semble vraisemblable, mais le terme ΔV_D est surestimé. La méthode de calcul semble moins bonne pour le terme ΔV_D . Cela peut être attribué en partie au fait d'assimiler ΔE à l'énergie d'ionisation.

Ether éthylique-Heptane 24°C

	μ (D)	$\beta \times 10^{10}$ (CGS)	I (ev)
Heptane		1,68	10,35
Ether	1,44		9,53

Mesures faites au laboratoire

frac.mol. d'ether	n^2	ϵ_0	ΔV exp. $cm^3/mole$	ΔV calculé (cm^3/m)		
					r=3	r=4
0,2661	1,8988	2,263	+0,29	ΔV_{μ}	+0,055	+0,087
				ΔV_D	-0,067	-0,108
				ΔV	-0,012	-0,021
0,4976	1,8774	2,679	+0,39	ΔV_{μ}	+0,059	+0,095
				ΔV_D	-0,079	-0,126
				ΔV	-0,020	-0,031
0,8197	1,8438	3,544	+0,27	ΔV_{μ}	+0,023	+0,037
				ΔV_D	-0,055	-0,089
				ΔV	-0,032	-0,052

Ici encore le calcul de ΔV_{μ} semble correct mais il y a une forte erreur sur ΔV_D . Dans ce cas non seulement il y a l'incertitude sur ΔE , mais les approximations de calcul ne sont probablement plus aussi valables près du point d'ébullition.

A N N E X E 7

PREPARATION des HALOGENURES de TRI- et de TETRAETHYLAMMONIUM

Pour les mesures envisagées il importe d'obtenir des produits bien anhydres.

Et₃NHX : Simple addition de l'hydracide sur la triéthylamine.

Et₃NHCl et Et₃NHBr : Les gaz HCl et HBr obtenus par chauffage d'une solution sont séchés et barbotent dans une solution de triéthylamine dans un solvant apolaire (hexane). Le sel précipite. On filtre. Le séchage est facile.

Et₃NHI : HI gazeux est difficile à préparer. Et₃NHI n'est pas hygroscopique. On opère alors avec une solution commerciale de HI dans laquelle on verse un excès de triéthylamine diluée dans du p.dioxanne exempt de peroxyde. (Le dioxanne est un bon solvant de l'iode). La précipitation du sel n'est pas toujours immédiate. Après filtration on lave avec du dioxanne (sans peroxyde) et on sèche.

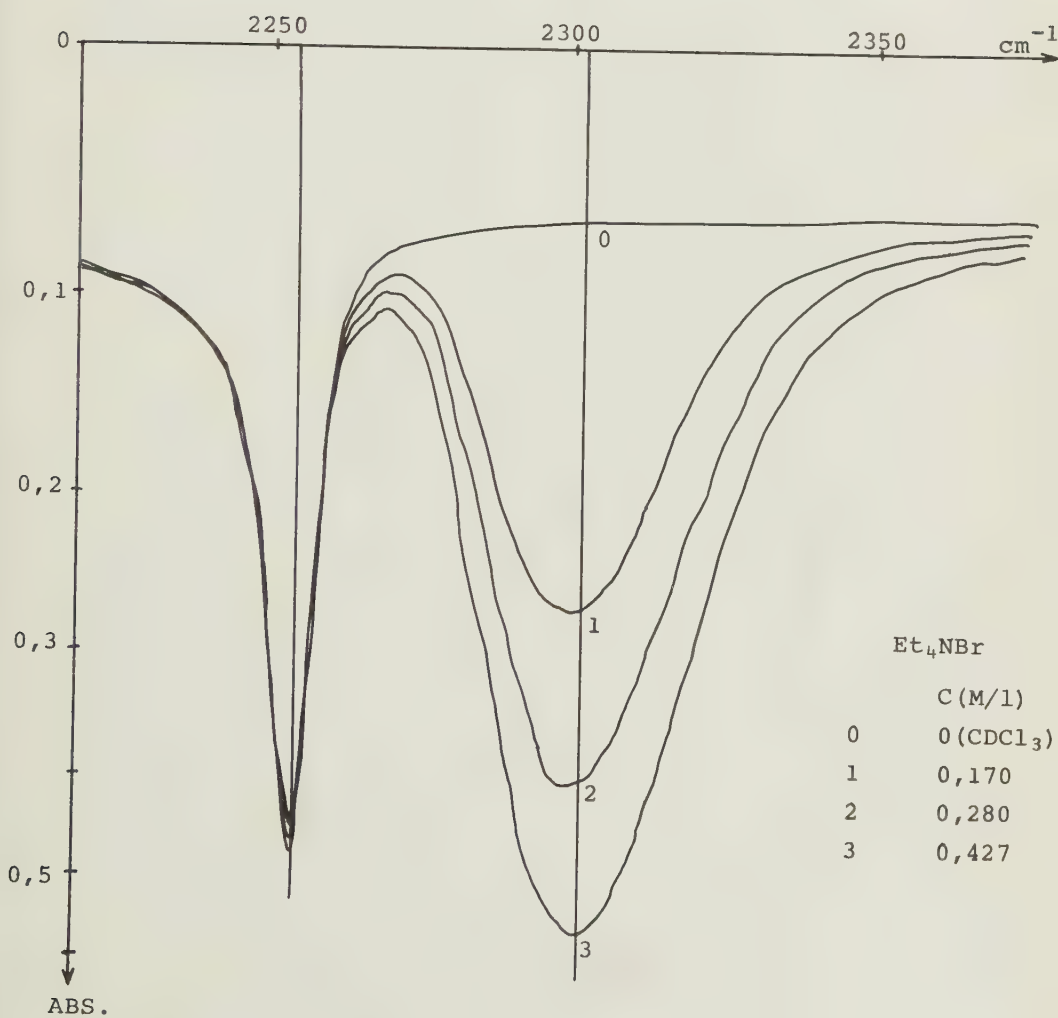
Et₄NI et Et₄NBr : L'iodure d'éthyle s'additionne lentement sur la triéthylamine (quelques heures). Le bromure d'éthyle aussi mais plus lentement (quelques jours). Le précipité obtenu est filtré et lavé à l'hexane.

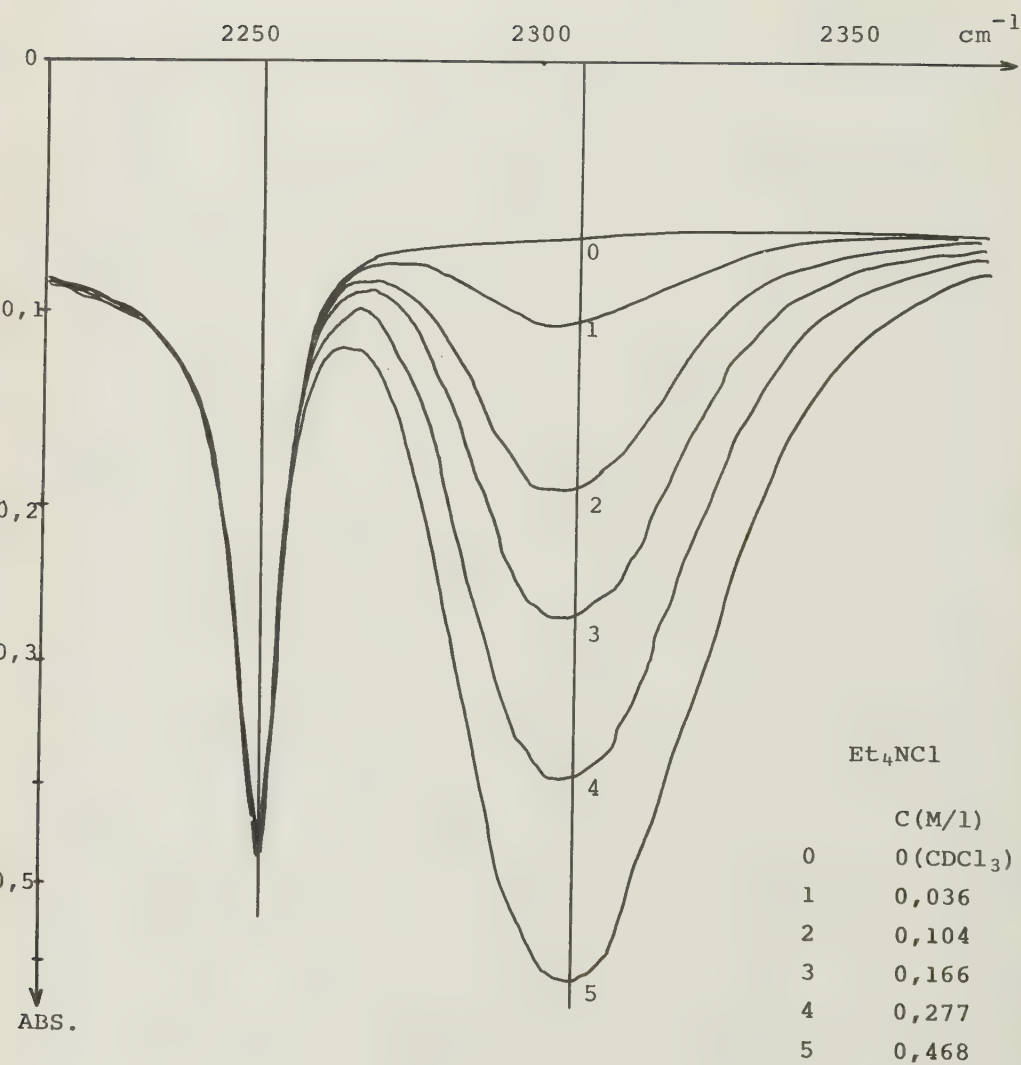
Et₄NCl : On opère par double décomposition en phase aqueuse à partir de Et₄NI (ou Et₄NBr) et AgCl. La réaction dure quelques minutes; mais la difficulté vient du séchage car Et₄NCl est hygroscopique (Et₄NCl.4H₂O). On sèche par évaporation sous vide en entraînant l'eau avec du dioxanne.

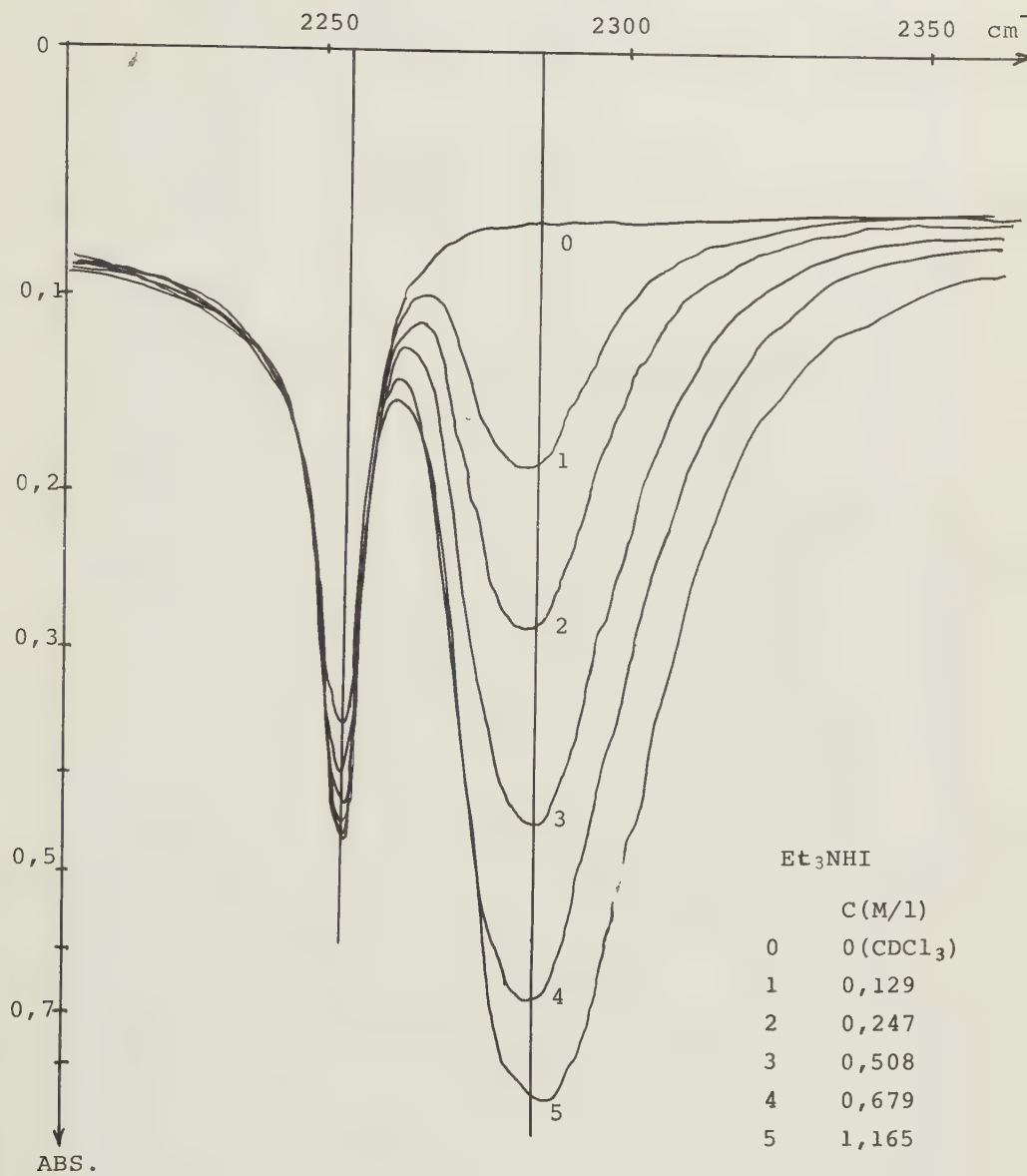
Pour tous ces sels, sauf Et₄NI, on obtient une bonne purification supplémentaire par dissolution dans du chloroforme et reprécipitation par addition d'hexane. (La solubilité diminue très vite avec la dilution du chloroforme). Dans le cas de Et₄NHI il est préférable que la solution dans le chloroforme ne soit pas trop concentrée et de remplacer l'hexane par un meilleur solvant de l'iode, sinon le sel obtenu risque de contenir des traces d'iode.

A N N E X E 8

SPECTRES d'ABSORPTION en INFRA-ROUGE







R E F E R E N C E S

=====

- 1 M.CHABANEL Thèse Nancy 1966
- 2 J.BARRIOL et A.WEISBECKER J.Chim.Phys. 1965 62 p. 623
- 3 A.WEISBECKER J.Chim.Phys. 1965 62 p.1170
et 1967 64 p.1430
- 4 A.WEISBECKER et C.GINET J.Chim.Phys. 1968 65 p.1079
et 1969 66 p. 226
- 5 P.BONNET Thèse Nancy 1967
- 6 P.BOULE J.Am.Chem.Soc. 1968 90 p. 517
- 7 V.N.MARCHENKO et O.A.OSOPOV J.General Chem.(URSS) 1966 36 p.616
- 8 J.J.DAMBLIN et E.CONSTANT C.R.Ac.Sci.1965 261 p.4362
- 9 J.J.DAMBLIN Thèse Troisième Cycle Lille 1965
- 10 J.BARRIOL C.R.Ac.Sci.1964 259 p.4010
- 11 J.L.RIVATL J.Chim.Phys.1969 66 p.981
- 12 P.BOULE J.Chim.Phys. 1968 65 p.777
- 13 C.GINET Communication Personnelle
- 14 G.ROUSSY Thèse Docteur-Ingénieur Nancy 1965
- 15 G.ROUSSY et P.BOULE J.Chim.Phys. 1967 67 p.529
- 16 P.BOULE J.Chim.Phys. 1969 66 p.1987
- 17 J.GOULON (Labo.Chimie Théorique) Communication Personnelle
- 18 D.J.DENNEY J.Chem.Phys.1957 27 p.259
- 19 L.A.K.STAVELEY et B.SPICE J.Chem.Soc. 1952 p.406
- 20 R.THACKER et J.S.ROWLINSON Trans.Faraday Soc. 1954 50 p.1036
- 21 E.A.MOELWYN-HUGHES et P.L.THORPE Proc.Roy.Soc.1964 A277 p.42
- 22 G.C.PARAKEVOPOULOS et R.W.MISSEN Trans.Faraday Soc.1962
58 p.869
- 23 J.ROVEILLO et M.GOMEL C.R.Ac.Sci.1969 268C p.1560
- 24 W.WÓYCICKI et K.W.SADOWSKA Bull.Acad.Pol.Sci.1968 16 p.365
- 25 M.GOMEL J.Chim.Phys. 1968 65 p.1915 (Mise au point)
- 26 { H.KEHIAIAN et K.SOSKOWSKA Bull.Acad.Pol.Sci.(Ser.Sci.Chim.)
1963 11 p.549 et 591
- 27 { H.KEHIAIAN et K.SOSKOWSKA Bull.Acad.Pol.Sci.(Ser.Sci.Chim.)
1964 12 p.433
- 28 { H.KEHIAIAN Bull.Acad.Pol.Sci.(Ser.Sci.Chim.) 1964 12 p.567
- 29 A.KÓZDOŃ Bull.Acad.Pol.Sci.(Ser.Sci.Chim.) 1968 16 p.209
et 1968 17 p.125
- 30 P.BOULE C.R.Ac.Sci. 1969 268C p.5

- 29 J.ROVEILLO et M.GOMEL C.R.Ac.Sci.1968 266C p.1655
- 30 J.TIMMERMANS The Physico-Chemical Constants of Binary
Systems Interscience Publishers inc.
New York
- 31 C.GINET (Labo.Chim.Théorique) Communication Personnelle
- 32 E.R.KEARNS J.Phys.Chem. 1961 65 p.314
- 33 W.B.KOGAN unt W.M.FRIDMAN Handbuch der Dampf-Flüssigkeits-
Gleichgewichte Deutscher Verlag Berlin 1961
- 34 J.ROVEILLO et M.GOMEL C.R.Ac.Sci. 1968 266C p.845
- 35 P.J.FLORY,R.A.ORWALL et A.VRIJ J.Am.Chem.Soc. 1964 86
p.3507 et 3515
- 36 P.J.FLORY J.Am.Chem.Soc. 1965 87 p.1833
- 37 A.ABE et P.J.FLORY J.Am.Chem.Soc. 1965 87 p.1838
- 38 R.K.NIGAM et P.P.SINGH Trans.Faraday Soc.1969 65 p.950
- 39 I.PRIGOGINE,A.BELLEMANS et A.ENGLERT-CHWOLES
J.Chem.Phys. 1956 24 p.518
- 40 G.C.BENSON,S.MURAKAMI,V.T.LAM et J.SINGH
Can.J.of Chem. 1970 48 p.221
- 41 J.BARRIOL et P.BOULE J.Chim.Phys. 1969 66 p.1385
- 42 J.BARRIOL Les Moments Dipolaires Gauthier-Villars Paris 1957
- 43 V.I.VEDENEYEV,L.V.GURVICH,V.N.KONDRAT'YEV,V.A.MEDVEDEV et
Ye.L.FRANKEVICH Bond Energies,Ionisation Potentials and
Electron Affinities Edwards Arnold (publishers)London 1962
- 44 P.PASCAL,G.DUPONT Techniques de l'Ingénieur Paris 1955
- 45 H.LOISELEUR,P.CLECHET et J.C.MERLIN Bull.Soc.Chim.France
1968 11 p.4390
- 46 R.W.G.WYCKOFF Crystal Structures(XIII) Interscience
Publishers inc. New York
- 47 K.GENET Bull.Soc.Française Crist. 1965 88 p.463
- 48 E.A.MOELWYN-HUGUES Physical Chemistry Pergamon Press
London 1957
- 49 R.M.FUOSS et L.ONSAGER J.Phys.Chem. 1957 61 p.668
- 50 E.PITTS Proc.Roy.Soc.(London) 1953 A217 p.43
- 51 R.M.FUOSS et Th.SHEDLOWSKY J.Am.Chem.Soc.1949 71 p.1496
- 52 P.WALDEN J.Am.Chem.Soc. 1913 35 p.1649
- 53 W.E.S.TURNER Proc.Chem.Soc. 1911 99 p.880
- 54 P.BOULE C.R.Ac.Sci. 1970 270C p.1433
- 55 J-C.ANDRE Communication Personnelle
- 56 E.FATUZZO et P.R.MASON Helv.Phys.Acta 1965 38 p.346
- 57 M.BOYER-DONZELOT Bull.Soc.Chim.France 1970 p.425
- 58 J.BARRIOL et A.WEISBECKER C.R.Ac.Sci. 1964 259 p.2831
- 59 C.J.F.BÖTTCHER Theory of Electric Polarisation
Elsevier 1952
- 60 J.BARRIOL Elements de Mécanique Quantique Masson
Paris 1966

NOM DE L'ETUDIANT : BOULE Pierre

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 18 Novembre 1970

Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a small flourish.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 8 Décembre 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier — NANCY —

Dépôt Légal N^o 718 Faculté des Sciences Editeur
4ème Trimestre 1970

